



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Badania własności fizykochemicznych rzadkich minerałów Ca z jonami Cl oraz F w pustkach strukturalnych

Author: Mateusz Dulski

Citation style: Dulski Mateusz. (2014). Badania własności fizykochemicznych rzadkich minerałów Ca z jonami Cl oraz F w pustkach strukturalnych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT FIZYKI

mgr Mateusz Dulski

*Badania własności fizykochemicznych
rzadkich minerałów Ca z jonami Cl^- oraz F^-
w pustkach strukturalnych*

Rozprawa doktorska

Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki, Chemii

Praca doktorska wykonana w latach 2009 – 2014

pod kierownictwem

dr hab. Roman Wrzalik, prof. UŚ

dr hab. Evgenija V. Galuskina, prof. UŚ

Katowice, 2014

Serdeczne podziękowania kieruję do:

Profesora UŚ dr hab. **Romana Wrzalika** za opiekę naukową, cierpliwość i cenne uwagi na każdym etapie powstawania pracy doktorskiej oraz za pomoc w trudnych chwilach, jakie pojawiły się w czasie trwania doktoratu.

Profesora UŚ dr hab. **Evgenija V. Galuskina** za cenne wskazówki, pomoc w zagadnieniach związanych z mineralogią oraz krystalochemią oraz za dostarczony materiał analityczny, bez którego nie byłaby możliwa realizacja niniejszej pracy.

Profesora UŚ inż. dr hab. **Joachima Kusza** z Uniwersytetu Śląskiego oraz **Franka Gfeller** z Uniwersytetu w Brnie za współpracę oraz pomoc przy wykonaniu oraz interpretacji danych dyfrakcyjnych.

Doktora **Piotra Dzierżanowskiego** z Uniwersytetu Warszawskiego za pomoc w wykonaniu badań oraz przybliżenie tematyki związanej z mikroanalizą rentgenowską.

Profesora dr hab. **Jacka Szade** oraz Doktora **Jerzego Kubackiego** z Uniwersytetu Śląskiego za wykonanie pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii fotoemisyjnej XPS, za pomoc w analizie uzyskanych danych i za cenne wskazówki podczas analizy wyników.

Profesora dr hab. **Alain Bulou** z Uniwersytetu Le Mans oraz Doktor **Katarzyny Marzec** z Uniwersytetu Jagiellońskiego za cierpliwość, pomoc przy wykonaniu i analizie pomiarów ramanowskich.

Pragnę również podziękować moim znajomym oraz przyjaciołom, bez których pomocy i wsparcia przez cały okres trwania doktoratu nie byłbym w stanie zrealizować niniejszej pracy. W szczególności wielkie słowa podziękowania chciałbym złożyć **Marcinowi Wojtyniakowi**, **Katarzynie Bilewskiej** oraz **Annie Nowak** za każde dobre słowo, dzięki któremu okres doktoratu był pod wieloma względami najlepszym czasem w moim życiu.

Szczególne podziękowania chciałbym złożyć także mojej najbliższej rodzinie: **Mamie Małgorzacie**, **Tacie Józefowi**, **Babci Genowefie**, **Cioci Dorocie** oraz **Bratu Jakubowi i Kuzynce Justynie**, którzy wspierali mnie dobrym słowem, pomagali w trudnych chwilach – bez Ich wsparcie ta praca by nie powstała.

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Badania minerałów z grupy rondorfitu wykonane zostały w ramach programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Priorytet IV, Szkolnictwo Wyższe, Działanie 4.1, *Wzmocnienie i rozwój potencjału dydaktycznego uczelni oraz zwiększenie liczby absolwentów kierunków o kluczowym znaczeniu dla gospodarki opartej na wiedzy*, Poddziałanie 4.1.1 *Wzmocnienie potencjału dydaktycznego uczelni* → 2010 – 2013r.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Niniejsza praca została częściowo wykonana w ramach projektu badawczego pt. *"Minerały grupy rondorfitu - $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ jako prototypy nowych materiałów technologicznych"*. Projekt ten współfinansowany był przez Narodowe Centrum Nauki i realizowany w ramach programu PRELUDIUM 4 → 2013 – 2015r.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Portal Transferu
Technologii

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ W RAMACH EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU SPOŁECZNEGO

Badania minerałów z grupy mayenitu wykonano częściowo w ramach programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2, *Transfer wiedzy*, Poddziałanie 8.2.1, *Wsparcie dla współpracy sfery nauki i przedsiębiorstw* → 2014 – 2015r.

Spis treści

Serdeczne podziękowania kieruję do:	2
Spis treści	4
Wprowadzenie	7
1 Rozdział I	12
Lokalizacja, pochodzenie, geneza	12
1.1. Pasma górskie regionu wschodniego Eifel	12
<i>Lokalizacja</i>	12
<i>Pole wulkaniczne wschodniego pasma gór Eifel</i>	12
<i>Geologia i wulkanizm</i>	13
<i>Utwory skalne oraz morfologia terenu</i>	14
1.2. Pasma górskie Północnego Kaukazu	15
<i>Lokalizacja</i>	15
<i>Geodynamika i wulkanizm</i>	15
<i>Struktura wulkaniczna Górnego Chegemu</i>	16
<i>Utwory skalne, ksenolity</i>	17
1.3. Pasma górskie kompleksu Hatrurim.....	18
<i>Lokalizacja</i>	18
<i>Geneza powstania Kompleksu Hatrurim</i>	18
<i>Utwory skalne</i>	20
1.4. Słowniczek pojęć geologicznych.....	22
1.5. Literatura.....	24
2 Rozdział II	31
Symetria kryształów i podstawy teorii grup	31
2.1. Elementy symetrii i przekształcenia symetryczne	31
2.2. Symetria grup punktowych i ich systematyka	32
2.3. Układy krystalograficzne	33
2.4. Komórka elementarna oraz sieci Bravais'go	35
2.5. Przestrzenne elementy symetrii	36
2.6. Grupy przestrzenne	37
2.7. Oznaczenie płaszczyzn i kierunków w kryształach.....	38
2.8. Macierzowa reprezentacja grup	38
2.9. Literatura.....	40
3 Rozdział III	41
Charakterystyka metod badawczych	41
3.1. Oddziaływanie wiązki elektronów z materią.....	41
<i>Podstawy teoretyczne</i>	41
<i>Rodzaje rejestrowanych sygnałów</i>	42
<i>Metody detekcji promieniowania rentgenowskiego</i>	43
3.2. Dyfrakcja rentgenowska	44
<i>Prawo Bragga</i>	45
<i>Czynnik struktury i natężenie promieniowania</i>	46
3.3. Elektronowa mikroanaliza rentgenowska	47
3.4. Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna	48
3.5. Spektroskopia fotoelektronów	49
<i>Podstawy teoretyczne</i>	49
<i>Dublet elektronowy</i>	51
<i>Efekt ładowania elektrostatycznego w izolatorach</i>	51
<i>Uszkodzenia radiacyjne</i>	52

3.6.	Spektroskopia elektronowo - oscylacyjna	52
3.7.	Spektroskopia UV-Vis	54
3.8.	Spektroskopia fluorescencyjna w zakresie UV-Vis	56
	<i>Absorpcja promieniowania i sposoby jego emisji</i>	<i>56</i>
	<i>Mechanizmy odpowiedzialne za pochodzenie barwy w minerałach</i>	<i>58</i>
	<i>Mechanizmy odpowiedzialne za pochodzenie fluorescencji</i>	<i>59</i>
	<i>Spektroskopia rozproszenia Ramana</i>	<i>63</i>
	<i>Drgania normalne, symetria drgań normalnych</i>	<i>66</i>
	<i>Typy drgań występujące w strukturach krystalicznych</i>	<i>67</i>
	<i>Analiza wiązań wodorowych w trukturach minerałów</i>	<i>68</i>
3.9.	Literatura	69
4.	Rozdział IV	73
	Aparatura badawcza	73
4.1.	Mikroanaliza składu chemicznego	73
4.2.	Dyfrakcja rentgenowska	73
	<i>Procedura udokładnienia struktury</i>	<i>74</i>
4.3.	Spektroskopia oscylacyjna	76
4.4.	Spektroskopia fotoelektronów	77
4.5.	Spektroskopia elektronowa	78
4.6.	Literatura	78
5	Rozdział V	80
	Wyniki eksperymentalne:	80
	rondorfit - $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$	80
5.1.	Dotychczasowa wiedza na temat rondorfitu	80
5.2.	Własności fizyczne rondorfitu	82
5.3.	Badania składu chemicznego	83
5.4.	Badania rentgenograficzne	83
5.5.	Struktura krystaliczna, a domieszkowanie	90
5.6.	Badania wykonane w oparciu o spektroskopię wibracyjną	91
	<i>Charakterystyka spektroskopowa na podstawie teorii grup</i>	<i>91</i>
	<i>Charakterystyka spektroskopowa oparta o eksperyment</i>	<i>93</i>
5.7.	Badania wykonane w oparciu o spektroskopię fotoemisyjną	97
	<i>Analiza pasma walencyjnego (VB) na przykładzie widma XPS</i>	<i>102</i>
5.8.	Analiza barwy	104
5.9.	Badania emisyjne w zakresie UV-Vis	108
5.10.	Badania temperaturowe - spektroskopia Ramana i XPS	111
	<i>Analiza z wykorzystaniem spektroskopii Ramana</i>	<i>112</i>
	<i>Analiza temperaturowa z wykorzystaniem spektroskopii fotoemisyjnej</i>	<i>113</i>
5.11.	Podsumowanie	116
5.12.	Literatura	119
6	Rozdział VI	123
	Wyniki eksperymentalne:	123
	mayenit - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_8\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{O}_8(\text{O}_1\Box_5)$	123
6.1.	Dotychczasowa wiedza na temat minerałów o strukturze mayenitu	123
6.2.	Własności makroskopowe	127
6.3.	Badania składu chemicznego	128
6.4.	Wyniki i interpretacja	128
	<i>Badania rentgenograficzne oparte na dyfrakcji monokrystalicznej</i>	<i>128</i>
	<i>Badania rentgenograficzne - chlormayenit</i>	<i>131</i>
	<i>Badania rentgenograficzne - chlorkyuygenit i fluorkyuygenit</i>	<i>138</i>

<i>Badania wykonane w oparciu o IR oraz RS</i>	145
<i>Charakterystyka spektroskopowa na podstawie teorii grup</i>	146
<i>Charakterystyka kryształów oparta o eksperymentalne widma wibracyjne</i>	148
<i>Pasma drgań atomów w centrum pustki strukturalnej</i>	148
<i>Drgania atomów tworzących pustki strukturalne</i>	155
<i>Badania temperaturowe - wyniki i analiza</i>	160
<i>Badania rentgenograficzne oparte na dyfrakcji monokrystalicznej</i>	161
<i>Charakterystyka spektroskopowa na podstawie teorii grup</i>	167
<i>Charakterystyka spektroskopowa oparta o eksperyment</i>	167
<i>Analiza pasm związanych z drganiami atomów w centrum pustki</i> <i>strukturalnej dla chlormayenitu</i>	167
<i>Analiza pasm związanych z drganiami atomów w centrum pustki</i> <i>strukturalnej dla chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu</i>	170
<i>Analiza pasm związanych z drganiami atomów tworzących pustkę</i> <i>strukturalną dla chlormayenitu</i>	178
<i>Analiza pasm związanych z drganiami atomów tworzących pustkę</i> <i>strukturalną dla chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu</i>	180
6.5. Podsumowanie	184
6.6. Literatura	186
Spis rysunków	193
Spis tabel	200

Wprowadzenie

Badania obiektów naturalnych, jakimi są minerały, wynikają nie tylko z ciekawości poznawczej człowieka, ale wielokrotnie były i nadal są punktem wyjścia dla poszukiwania i tworzenia zupełnie nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach w szeroko rozumianym przemyśle. Minerały stanowią bowiem bazę surowcową, na której opiera się nie tylko przemysł budowlany i metalurgiczny, ale również maszynowy i elektroniczny. Najlepszym przykładem jest kwarc, który stosowany jest jako materiał optyczny i piezoelektryk w elektronice, ale również jako materiał ścierny i konstrukcyjny m.in. w budownictwie. Szeroko stosowana jest także mika, którą wykorzystuje się jako topnik w hutach, a także porcelit czy minerały z grupy zeolitów stosowane jako adsorbery pierwiastków zanieczyszczających glebę, wodę czy też powietrze. Minerały o strukturze zeolitów znajdują zastosowanie w farmacji i medycynie (m.in. do transportu leków w systemie ustrojowym człowieka, a także do wchłaniania szkodliwych składników w układzie pokarmowym). Trudno nam nawet wyobrazić sobie rozwój współczesnego świata bez krystalicznego krzemu (otrzymywanego z krzemionki SiO_2), a stanowiącego podstawę produkcji podzespołów półprzewodnikowych. W ostatnich latach obserwuje się również wzrost zainteresowania domieszkowaniem syntetycznych analogów takich minerałów jak granaty, tlenki (np. mayenit), krzemiany (np. rondorfit) oraz niektóre perowskity, metalami ziem rzadkich (Eu^{2+} , Cs^{3+} lub Sr^{2+}). Domieszkowanie to ma na celu indukowanie zjawisk luminescencji istotnych z punktu widzenia zastosowań technicznych takich materiałów.

Wszystkie wymienione przykłady skłaniają do poszukiwania wciąż nowych materiałów, które mogłyby usprawnić życie codzienne, poprawić parametry urządzeń służących obecnie człowiekowi czy też wspomóc działania mające na celu ochronę środowiska.

Podobny cel stał się inspiracją do wykonania szczegółowych badań, przedstawionych w niniejszej pracy, rzadkich minerałów o strukturze rondorfitu i mayenitu. W celu pełniejszego poznania ich składu, budowy krystalicznej i innych własności fizyko-chemicznych wykorzystano szereg różnorodnych technik eksperymentalnych, które stały się podstawą analiz porównawczych i umożliwiły pełniejsze scharakteryzowanie wspomnianych minerałów. Badania te stanowią pierwszy krok w wyjaśnieniu mechanizmu powstawania naturalnej luminescencji czy też opisu własności sorpcyjnych związanych z akumulacją wody w strukturze takich minerałów.

Ze względu na specyfikę samych próbek oraz poszczególnych metod pomiarowych, badania eksperymentalne wykonywano w kilku etapach. W pierwszym etapie pracy z pozyskanym materiałem skalnym ważne było, aby wyselekcjonować z niego kryształy badanych minerałów. W tym celu:

- przeprowadzono szereg obserwacji szlifów w świetle spolaryzowanym. W badaniach tych wykorzystano **polaryzacyjną mikroskopię optyczną**, która stanowi podstawowe narzędzie przy poszukiwaniu interesujących kryształów w matrycy skalnej. Przygotowane preparaty petrograficzne umożliwiają obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym (pomiar transmisyjny) oraz odbitym (pomiar refleksyjny). Każdy tryb pracy zwraca uwagę na inne własności optyczne badanych obiektów (izotropowość, anizotropia, współczynnik załamania światła, barwa). Obserwacje przy wykorzystaniu metod polaryzacyjnych umożliwiają przy tym rozróżnienie kryształów z uwagi na różnice w ich symetrii,
- badania przy użyciu **mikroskopii elektronicznej** pozwoliły na charakterystykę preparatu poprzez określenie składu chemicznego oraz analizy rozkładu pierwiastków w wybranych mikroobszarach - w ten sposób wyselekcjonowano poszukiwane minerały w matrycy skalnej. Badania przy użyciu mikroskopy umożliwiają wykonanie dokładnych, jakościowych jak i ilościowych analiz składu atomowego w różnych punktach powierzchni szlif, jak również na tworzenie map rozkładu pierwiastków głównych i śladowych w wybranych obszarach,

Po wyselekcjonowaniu odpowiednich kryształów przystąpiono do szczegółowych badań struktury i właściwości fizykochemicznych, a także badań stabilności minerałów w warunkach wysokich temperatur. Wykorzystano w tym celu szereg nowoczesnych metod analitycznych, w tym:

- **metody dyfrakcji rentgenowskiej**, które umożliwiły uzyskanie dokładnych informacji o strukturze krystalicznej badanych minerałów, w tym określenie symetrii, parametrów komórki elementarnej, a także rozmieszczenie atomów w poszczególnych położeniach krystalograficznych. Badania dyfrakcyjne wykonano dla monokryształów w temperaturze pokojowej, a także dla kryształów poddanych działaniu wysokich temperatur, co umożliwiło obserwację zmian strukturalnych spowodowanych m.in. przez procesy dehydratacji,
- **spektroskopię elektronowo-oscyłacyjną**, którą zastosowano głównie w celu uzyskania informacji o rozmieszczeniu grup hydroksylowych i cząsteczek wody obecnych w strukturze minerałów. Uzyskane widma analizowano w szerokim zakresie promieniowania elektromagnetycznego poczynając od 200 nm (spektroskopia UV-Vis i fluorescencyjna), a kończąc na falach o długości 25 μm związanych z absorpcją w podczerwieni:
 - **spektroskopia UV-Vis** umożliwiła charakterystykę spektralną materiałów w zakresie absorpcji niskoenergetycznych przejść elektronowych, oraz zbadanie własności absorpcji światła, co jest szczególnie istotne dla zastosowań optycznych badanych kryształów,
 - **spektroskopia emisyjna w zakresie UV-Vis** umożliwiła zbadanie procesów związanych z efektami luminescencji powstającymi w minerałach na skutek promieniowania wzbudzającego,
 - **spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni oraz rozproszenia Ramana** pozwoliły analizować drgania własne grup atomów tworzących główne jednostki strukturalne kryształu. Metody spektroskopii wibracyjnej dostarczyły także danych, które stały się podstawą dokładnej charakterystyki wiązań wodorowych wynikających z obecności w strukturze minerałów grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody. Obie techniki potwierdzają również własności strukturalne uzyskane metodami rentgenowskimi.
- **rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) oraz fluorescencyjną spektroskopię rentgenowską XRF**, które potwierdziły i uzupełniły wyniki analiz składu atomowego minerałów:
 - **spektroskopia XPS** pozwoliła w sposób jakościowy oraz ilościowy scharakteryzować badane kryształy pod względem składu chemicznego, a także dostarczyła informacji o otoczeniu chemicznym poszczególnych

atomów. Wyniki te umożliwiły bliższą charakterystykę minerałów pod kątem ich zanieczyszczenia lub zdefektowania. Technika ta pozwala także analizować zmiany składu pierwiastkowego zachodzące pod wpływem wysokich temperatur,

- o **spektroskopia XRF** dostarczyła informacji o składzie chemicznym z bardzo wysoką dokładnością, rzędu nawet ppm.

W kolejnych rozdziałach pracy doktorskiej przedstawione zostaną podstawowe informacje o każdej z zastosowanych technik badawczych, a następnie analizy uzyskanych przy ich pomocy wyników pomiarów dla minerałów o strukturze rondorfitu oraz mayenitu.

W trakcie badań eksperymentalnych skupiono się w głównej mierze na poznaniu podstawowych własności fizycznych (łupliwość, przełam) oraz fizykochemicznych (skład chemiczny, struktura krystaliczna, oddziaływania wodorowe) wspomnianych minerałów. W przypadku minerałów o strukturze rondorfitu uwaga skupiona została przede wszystkim na badaniu zjawiska naturalnej fluorescencji oraz poszukiwaniu natury jego pochodzenia. Wydaje się bowiem, że uzyskane wyniki mogą mieć istotne znaczenie przy opracowywaniu nowych materiałów luminescencyjnych o zastosowaniu w optoelektronice. Minerały o strukturze mayenitu badano z kolei pod kątem ich własności sorpcyjnych. Szczegółowo przeanalizowano i opisano mechanizmy inkorporacji wody do struktury minerału, a przy tym określono charakter wiązań wodorowych powstających w strukturze w wyniku procesu hydratacji. Mam przy tym nadzieję, że zaprezentowane w pracy wyniki badań procesów hydratacji pomogą przy opracowaniu nowych materiałów polepszających własności cementów klinkierowych.

Badania naturalnych kryształów, pozyskanych bezpośrednio z materiału skalnego, wzbogacono o pomiary temperaturowe, mające na celu określenie stabilności termicznej minerałów, a także scharakteryzowanie zmian strukturalnych jak i fizykochemicznych tj. fluorescencja i sorpcja, wywołanych przez wysokie temperatury.

René Descartes (Kartezjusz)

Nie ma nic tak odległego, by było poza naszym zasięgiem, ani nic tak ukrytego, by nie dało się odkryć.

1 Rozdział I

Lokalizacja, pochodzenie, geneza

1.1. Pasma górskie regionu wschodniego Eifel

Lokalizacja

Minerały o strukturze rondorfitu oraz mayenitu opisano po raz pierwszy w metasomatycznie* zmienionych ksenolitach* wapiennych znajdujących się w obrębie wulkanu Bellerberg i czwartorzędowego pola lawy wulkanicznej o charakterze leucytowo - tefrytowym* [1, 2, 3]. Obszar ten zlokalizowany jest w pobliżu jeziora Laacher See w regionie obszaru wschodniego gór Eifel położonego w zachodniej części Niemiec (50°18'N - 07°13'E).

Pole wulkaniczne wschodniego pasma gór Eifel

Obszar Bellerberg zlokalizowany jest w obrębie jednego z największych obszarów wulkanicznych na świecie, w którym lokalnie występują ksenolity skał węglanowych, silnie zmienione w wyniku procesów geologicznych [4].

W regionie wschodnim gór Eifel opisano blisko 100 wulkanów, z czego 80% stanowią typowe stożki wulkaniczne, a pozostałych 20% form wulkanicznych jest efektem eksplozywnej działalności wulkanicznej, co nadaje temu obszarowi niespotykany w żadnym innym regionie świata walor krajobrazowy zdominowany przez struktury typu *maar** [5, 6]. W zależności od okresu powstania wyróżnia się *maary*:

- powstałe w obrębie Kompleksu Eifel, reprezentowane przez ignimbryty* oraz skały piroklastyczne* utworzone pomiędzy 450-400 ka** [7],

* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”

** oznaczenia lat: 365 dni = a (ang. annus), 1000 a = ka (ang. kiloannus), 1000 ka = Ma (ang. megaannus)

- zlokalizowane w kraterze wulkanicznym Wehr, a reprezentowane przez bazalty* i tefryty bogate w potas, utworzone na przełomie 350-215 ka,
- najmłodsze występujące w pobliżu jeziora Laacher See, powstałe w wyniku erupcji wulkanicznej 12 ka (Rys. 1.1.) [8, 9].

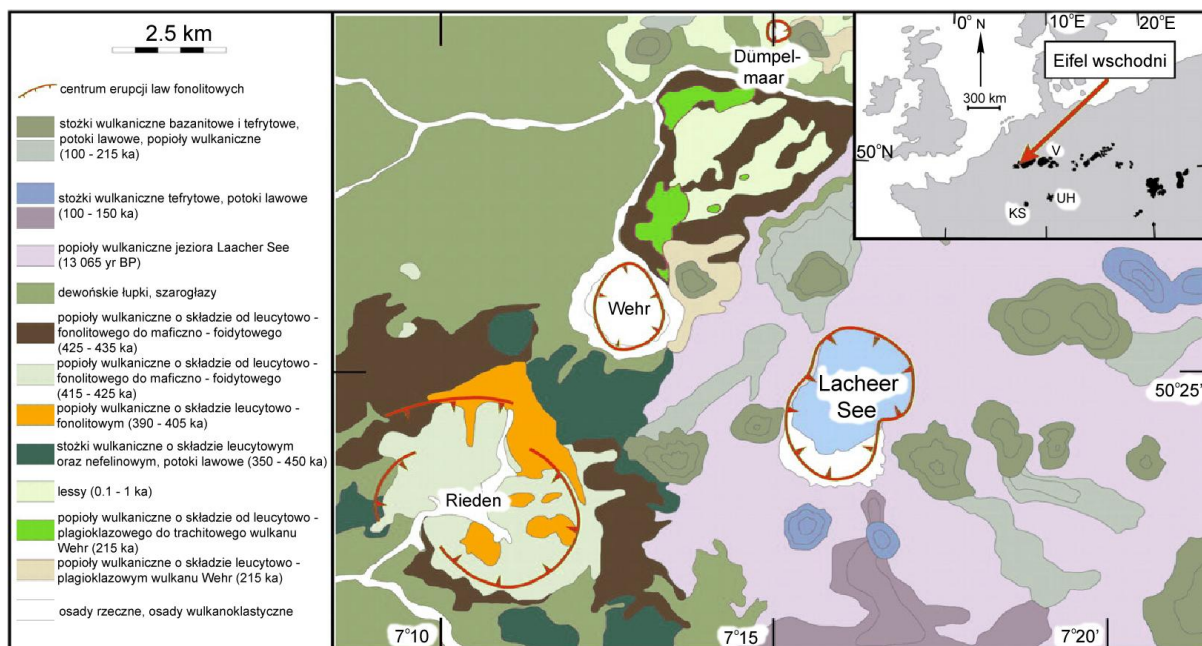
Geologia i wulkanizm

Procesom wulkanicznym towarzyszyły procesy ryftowe* najlepiej widoczne w rowie Renu [10]. Działalność wulkaniczna oraz ryftowa doprowadziła do powstania skarnów* ($T > 900^{\circ}\text{C}$, $p < 1\text{-}2\text{ kbar}$), w których występują minerały wapniowo-krzemianowe oraz wapniowo-glinowe [11, 12]. Warto przy tym podkreślić rolę lokalnie zachodzących w okresie Czwartorzędu (1.8 Ma** - obecnie) wtórnych procesów metasomatycznych, które odegrały znaczącą rolę w formowaniu formacji skalnych budujących masywy górskie w regionie Eifel. Procesy te wzbogaciły wcześniej utworzone skały w pierwiastki alkaliczne, jak również w związki tytanu. Co więcej, fluidy wydobywające się z głęboko zalegających pod powierzchnią komór magmowych (4-6 km p.p.m.) zawierały znaczne ilości wody (5-6 wt. %), co potwierdzają badania inkluzji w skaleniach [13].

Aktywność wulkaniczna związana z powstaniem ksenolitów występujących w regionie gór Eifel związane jest prawdopodobnie z procesami orogenezy* alpejskiej, będącej następstwem wcześniejszych pęknięć skorupy ziemskiej. Procesy te miały miejsce już w Permie (299-251 Ma) wtedy, kiedy istniał super-kontynent Pangea. W tym czasie rów Renu rozcinał tarczę Renu tworząc charakterystyczną jednostkę strukturalną (tzw. *węzeł potrójny*), która w okresie Czwartorzędu (1.8 Ma - obecnie) była wypiętrzana w kierunku zachodnim i południowym. Procesy te spowodowały podniesienie całego obszaru o 200 m i co warto podkreślić, zachodzą nieustannie w tempie 1 mm w skali roku. Istnieje przy tym ciągła debata pośród osób zajmujących się genezą powstania regionu zachodnich Niemiec na temat natury procesów odpowiedzialnych za wypiętrzanie całego obszaru. Wśród wielu badaczy panuje pogląd, że główny wpływ na kształtowanie terenu miały tzw. *pióropusze płaszczu*, które były odpowiedzialne za podnoszenie pola wulkanicznego, jak również za rozszerzanie pasma górskiego Eifel w kierunku NW - SE.

* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”

** oznaczenia lat: 365 dni = a (ang. annus), 1000 a = ka (ang. kiloannus), 1000 ka = Ma (ang. megaannus)



Rys. 1.1.1. Mapa geologiczna pola wulkanicznego wschodniego regionu Eifel [4]. Wstawiony rysunek pokazuje lokalizację regionu w odniesieniu do całej prowincji wulkanicznej Europy środkowej: V - Vogelsberg; UH - Urach-Hegau; KS - Kaiserstuhl.

Dowodem potwierdzającym występowanie pióropuszy płaszcza mogą być wyniki badań geofizycznych, które pokazują anormalnie niskie prędkości fal sejsmicznych P oraz S [14, 15]. Niektórzy autorzy uważają również, że niskie prędkości fal sejsmicznych wskazują na obecność płynnej magmy w obrębie górnego płaszcza Ziemi, która występuje bezpośrednio poniżej regionu pasma gór Eifel. Oznacza to, że wulkanizm ma charakter uśpiony, a nie jak uważa wiele osób wygasły [11, 16]. Hipotezę tą wspierają badania obejmujące analizy gazów lotnych w tym głównie strumienia helu, argonu i neonu, a które można obserwować bezpośrednio w wielu miejscach regionu [17]. Dodatkowym potwierdzeniem aktywności magmatycznej są ekshalacje bąbelków dwutlenku węgla, jak również zapach H_2S wydobywający się w okolicach *maar*, świadczący o procesach nieustannego odgazowywania magmy.

Utwory skalne oraz morfologia terenu

Podłoże skalne do głębokości 4-6 km w obszarze wulkanitów Eifel zbudowane jest w przeważającej większości z piaskowców, łupków i szarogłazów dolnego Dewonu (416-397 Ma) [18]. W depresjach strukturalnych wschodnio-centralnej części regionu Eifel występują również wapienie oraz piaskowce dolnego Mezozoiku (230-195 Ma). Sedymentacja materiału osadowego stanowiącego warstwę wierzchnią miała miejsce na

początku Eocenu (56-34 Ma) i postępowała na przełomie Oligocenu (34-23 Ma) i Miocenu (23-5 Ma).

W regionie tym aktywne są uskoki*, które nieustannie wpływają na zmiany morfologii terenu i prowadzą do ciągłych zmian w materiale skalnym zalegającym w podłożu. Struktury geologiczne powstałe w wyniku działalności tektonicznej i wulkanicznej można przy tym łatwo opisać przy pomocy upadu i biegu* szczelin (NW-SE). Co więcej, ksenolity w tym regionie zlokalizowane są w przeważającej większości w stożkach wulkanicznych oraz w mniejszym stopniu w obrębie *maar* i wciąż ewoluujących kompleksach wulkanicznych. W procesie kształtowania morfologii terenu, a przede wszystkim skał występujących na terenie pola wulkanicznego Eifel dużą rolę odegrał także dwojakiego typu magmatyzm. Z jednej strony obserwuje się facje* zawierające minerały wzbogacone w K_2O z podwyższonymi zawartościami Ba, Rb, LREE tj. skalenie potasowe, a z drugiej pojawiają się facje ubogie w K_2O , Ba, Rb, ale zawierające znaczne ilości minerałów charakterystycznych dla skał kwaśnych tj. oliwiny [19].

1.2. Pasma górskie Północnego Kaukazu

Lokalizacja

Rondorfity występują również w zmienionych wapniowo-krzemianowych ksenolitach występujących w ignimbrytach kaldery* wulkanicznej Górno Chegemu [20, 21]. Cała jednostka strukturalna Górno Chegemu zlokalizowana jest na terenie Republiki Kabardyno-Bałkarskiej w obszarze pasm górskich Północnego Kaukazu w południowo-zachodniej Rosji ($43^{\circ}17'N$ - $43^{\circ}06'E$).

Geodynamika i wulkanizm

Historia geologiczna regionu związana jest w głównej mierze z kolizją dwóch płyt kontynentalnych: euroazjatyckiej i afrykańsko-arabskiej [22], która miała miejsce w Kenozoiku (65 Ma - obecnie), w momencie zamykania Oceanu Tetydy [23, 24, 25, 26]. Etapy wczesno-kolizyjne związane były z procesami akrecji* w strefach łuków wyspowych oraz basenów załukowych [27]. Ostatecznie, obszar pasma górskiego Kaukazu w pełni uformował się dopiero po ostatecznym zamknięciu Oceanu Tetydy podczas dwóch

* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”

kolejnych kolizji, które miały miejsce na przełomie Oligocenu (34-23 Ma), a także środkowego oraz późnego Miocenu (15-5 Ma) i Czwartorzędu (1.8 Ma - obecnie) [27]. W wyniku subdukcji* płyt kontynentalnych w całym obszarze dominował wulkanizm intruzyjny oraz ekstruzywny reprezentowany przez skały andezytowe oraz dacytowe. Magmatyzm dacytowy przypada na okres od 760 000-30 000 a** [28], podczas gdy skały najbardziej współczesne datowane na okres ~6000 a, związane są z działalnością post-wulkaniczną reprezentowaną najpełniej w pobliżu szczytów Elbrus, Chegem i Keli-Kazbegi [29]. Uważa się również, że na genezę regionu główny wpływ miał magmatyzm o charakterze wapniowo-alkalicznym [29, 30].

Struktura wulkaniczna Górnego Chegemu

Struktura wulkaniczna Górnego Chegemu, obejmująca obszar międzyrzecza rzek Chegem i Kenstanty (prawego dopływu rzeki Baksan), ma charakter wysokogórskiego płaskowyżu wyniesionego na 3500-3800 m n. p. m. [32]. Ze względu na długie okresy subsydencji* materiału osadowego oraz gwałtowne ruchy tektoniczne obszar ten stał się bardzo zróżnicowany pod względem zarówno geologicznym jak i morfologicznym. Strukturę Górnego Chegemu budują Neogeńsko-Czwartorzędowe formacje skalne złożone z kwaśnych oraz obojętnych skał magmowych i piroklastycznych, porozcinanych licznymi nieciągłościami tektonicznymi. Warto także podkreślić, że minerały obecne w skarnach struktury Górnego Chegemu wskazują, że ksenolity występujące w sub-wulkanicznych komorach magmowych na głębokości ~1.5 km powstały w wyniku działalności wysokich temperatur (750-1000⁰ C) oraz niskich ciśnień (~30 MPa). Wysokie temperatury magmy, w połączeniu z procesami utleniania zachodzącymi przy niskiej lotności CO₂, prowadziły przy tym do dekarboksylacji i tworzenia wysoko wapniowych minerałów charakterystycznych dla metamorficznej facji sanidynowej i merwinowo-larnitowej [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

Cechą charakterystyczną skał macierzystych jest również ich strefowość, co obserwuje się poprzez wzrost od centrum ksenolitu, zawartości CaO przy jednoczesnym spadku SiO₂ i Al₂O₃ w częściach brzegowych. W strefach nieciągłości tektonicznych jak i w strefach cyrkulacji fluidu stwierdzono również podwyższone zawartości Ca, Na, Al, Fe, Mg, Ti w stosunku do Si, K, Zn, V, W, Ni, As, Zr i Sn [38, 40]. Co więcej, ksenolity wapniowe podlegały wielu procesom wtórnym, do których zaliczyć można epizody

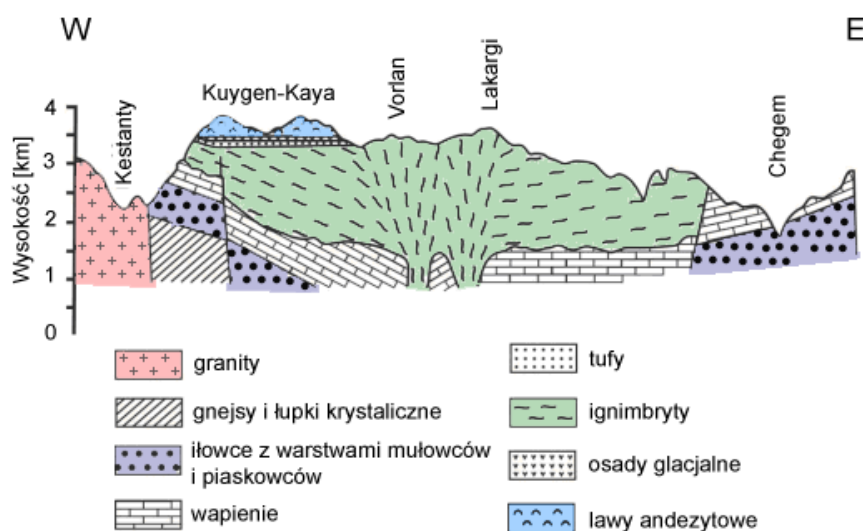
* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”

** oznaczenia lat: 365 dni = a (ang. annus), 1000 a = ka (ang. kiloannus), 1000 ka = Ma (ang. megaannus)

związane z działalnością wód meteorycznych, gorących par i fumaroli*. Wtórne procesy pomagmowe wiążą się także ze wzrostem porowatości minerałów, których cechą szczególną jest obecność dużych pustek strukturalnych.

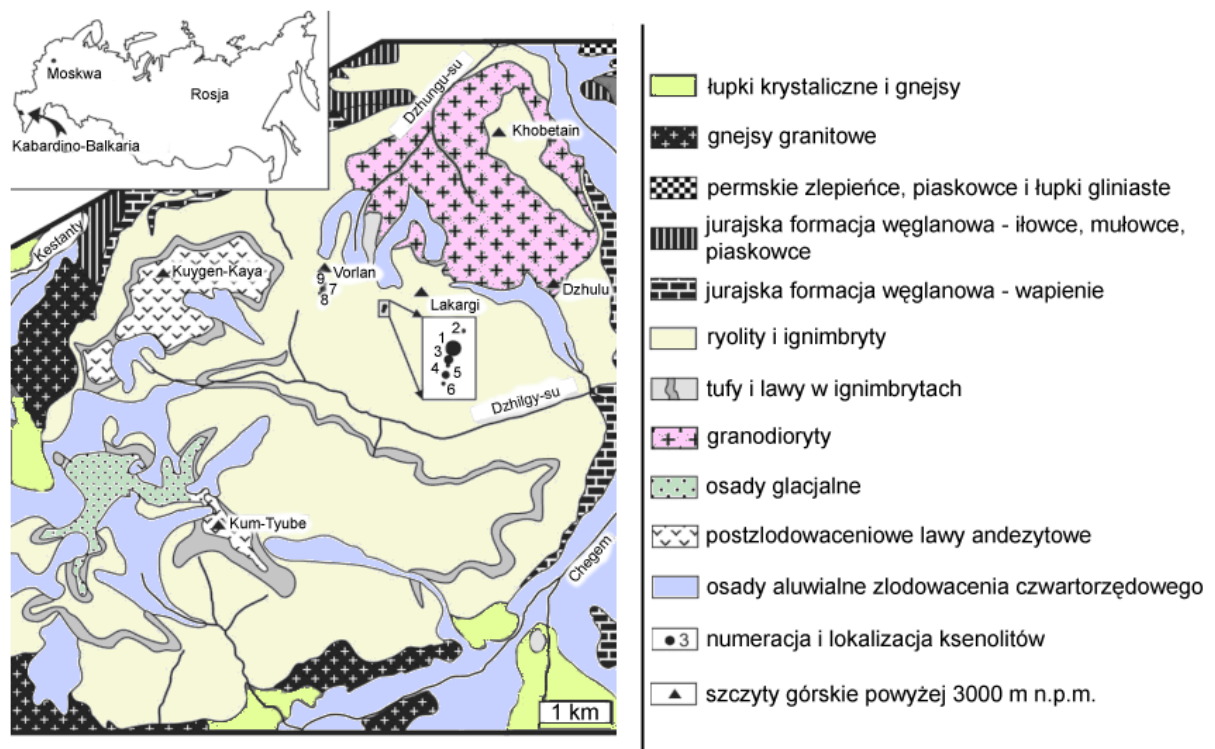
Utwory skalne, ksenolity

Uważa się, że obszar wulkaniczny Górnego Chegemu powstał na przestrzeni 50 000 lat [30], a sama struktura ma charakter wulkaniczno-tektoniczny [32]. Masyw ten zbudowany jest z dwóch części rozdzielonych horyzontem moren* powstałych w wyniku zlodowacenia późnego Pliocenu (5-2 Ma) (Rys. 1.2.). Dolne partie masywu, o miąższości powyżej 1,5 km, zbudowane są z tufów o składzie ryolitów zmieniających się w ryodacyty i dacyty. Obserwuje się także relikty pokrywy andezytowej usytuowane w SW części struktury [32], a także permskie zlepieńce, piaskowce, łupki gliniaste, iłowce, mułowce, piaskowce jak również wapienie załęgające na granitach, gnejsach i łupkach krystalicznych w obrębie dolin rzek Chegem i Kenstanty [20]. Obszar ten ze względu na silny wulkanizm obfituje w bardzo dużą liczbę wychodni skalnych różniących się między sobą pod względem chemicznym [20, 22, 41, 42, 43]. W efekcie w obszarze pomiędzy szczytami Lakargi i Vorlan opisano dotychczas 9 ksenolitów wapniowych (Rys. 1.3.) stanowiących źródło występowania nowych minerałów tj. kumtyubeit [44], chegemit [45], fluorchegemit [46], edgrewit i hydroksyledgrewit [47, 48, 49], czy też minerały z grupy granatu - bitikleit-(SnAl) oraz bitikleit-(ZrFe) [50], toturyt [51], rusinowit [52] i elbrusyt-(Zr) [53].



Rys. 1.2.1. Schematyczny przekrój płaskowyżu Górnego Chegemu [20].

* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”



Rys. 1.2.2. Mapa geologiczna struktury wulkanicznej Górnego Chegemu [38, 41].

1.3. Pasma górskie kompleksu Hatrurim

Lokalizacja

Minerały o strukturze mayenitu, w których stwierdzono podwyższone zawartości fluoru oraz siarki w strukturze krystalicznej, występują w łarnitowych skałach pirometamorficznych należących do Formacji Hatrurim [54, 55, 56, 57]. Nazwa formacji pochodzi od gór Harmun (Jabel Harmun w języku arabskim) zlokalizowanych w obrębie kompleksu Hatrurim położonego na Pustyni Judejskiej na Zachodnim Brzegu Autonomii Palestyńskiej w Izraelu ($31^{\circ}46'N$ - $35^{\circ}26'E$).

Geneza powstania Kompleksu Hatrurim

Jabel Harmun należy do jednego z kilku pirometamorficznych kompleksów Formacji Hatrurim zlokalizowanych na Pustyni Judejskiej na granicy Izraela, Palestyny i Jordanii (Rys. 1.4.) [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Region ten charakteryzuje się niewielkimi pagórkowatymi wzniesieniami, w których dominują różnokolorowe wychodnie skał zawierające minerały wapniowo-krzemionkowo-glinowe lub -żelaziste utworzone w warunkach wysokich i bardzo wysokich temperatur ($T > 1000^{\circ}C$). Minerały te

występują w uwodnionej wapniowo-krzemionkowej matrycy skalnej utworzonej w warunkach niskich temperatur. Należy także podkreślić, że lokalnie zachodzące procesy pirometamorficzne doprowadziły do częściowego topienia skał pierwotnie występujących w tym regionie. Procesy te odpowiadają za powstanie nowych kompleksów skalnych, które uległy całkowitej przemianie niezachowując przy tym żadnych cech, pierwotnych skał osadowych. Uważa się także, że kompleksy skalne uległy silnej kataklazie*, co przejawia się w postaci obecności różnego typu brekcji*.

Pochodzenie skał pirometamorficznych występujących w Formacji Hatrurim pozostaje jak do tej pory bliżej niewyjaśnione [55, 56, 57, 58, 60, 69]. Region ten został prawdopodobnie ukształtowany w wyniku gwałtownych procesów termicznych, które powodowały spalanie kredy bitumicznej zawierającej duże ilości węgla organicznego (C_{org}). Autorzy podają, że zawartości C_{org} sięgały 15 wt. % (% wagowy) w regionie Negev [70] oraz 22 wt. % w regionie Nabi Musa [71] w Formacji Ghareb [72, 73, 74]. Uważa się, że procesy pirometamorficzne obejmujące spalanie skał węglanowych zachodziły w okresie od późnej Kredy (100-65 Ma) do dolnego Eocenu (55-34 Ma) [72, 75]. Najnowsze badania pokazują również, że kompleksy Formacji Hatrurim obejmują cały horyzont litostratygraficzny* Formacji Ghareb (Kreda - Mastrycht, 70-65 Ma) [58, 70]. Stąd też termin „Formacja Hatrurim”, powszechnie stosowany w literaturze i na mapach geologicznych wiąże się z pozycją stratygraficzną całego kompleksu skalnego, a nie jak uważano w przeszłości tylko z obecnością skał pirometamorficznych. Należy również podkreślić, że region na pograniczu Izraela, Jordanii i Palestyny ze względu na podobną genezę powstania należy traktować całościowo. Dlatego też zaproponowano dla niego nową nazwę w postaci „Kompleks Hatrurim”.

Inna hipoteza zakłada, że geneza powstania Kompleksu Hatrurim związana jest z neotektoniczną aktywnością sejsmiczną, jaka miała miejsce w pobliżu uskoku transformacyjnego Morza Martwego. Uważa się, że anormalnie wysokie ciśnienie panujące w obrębie głębokich warstw osadowych prowadziło do wzmożonych hydrotermalnych przepływów gazu węglowodorowego jak i materii w postaci fluidów. Proces ten w literaturze opisywany jest jako tzw. wulkanizm błotny [76]. Poprzez analogię do opisywanego wcześniej procesu, spontaniczne spalanie węglowodorów w pobliżu powierzchni w Kompleksie Hatrurim można utożsamiać z procesami zachodzącymi we

* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”

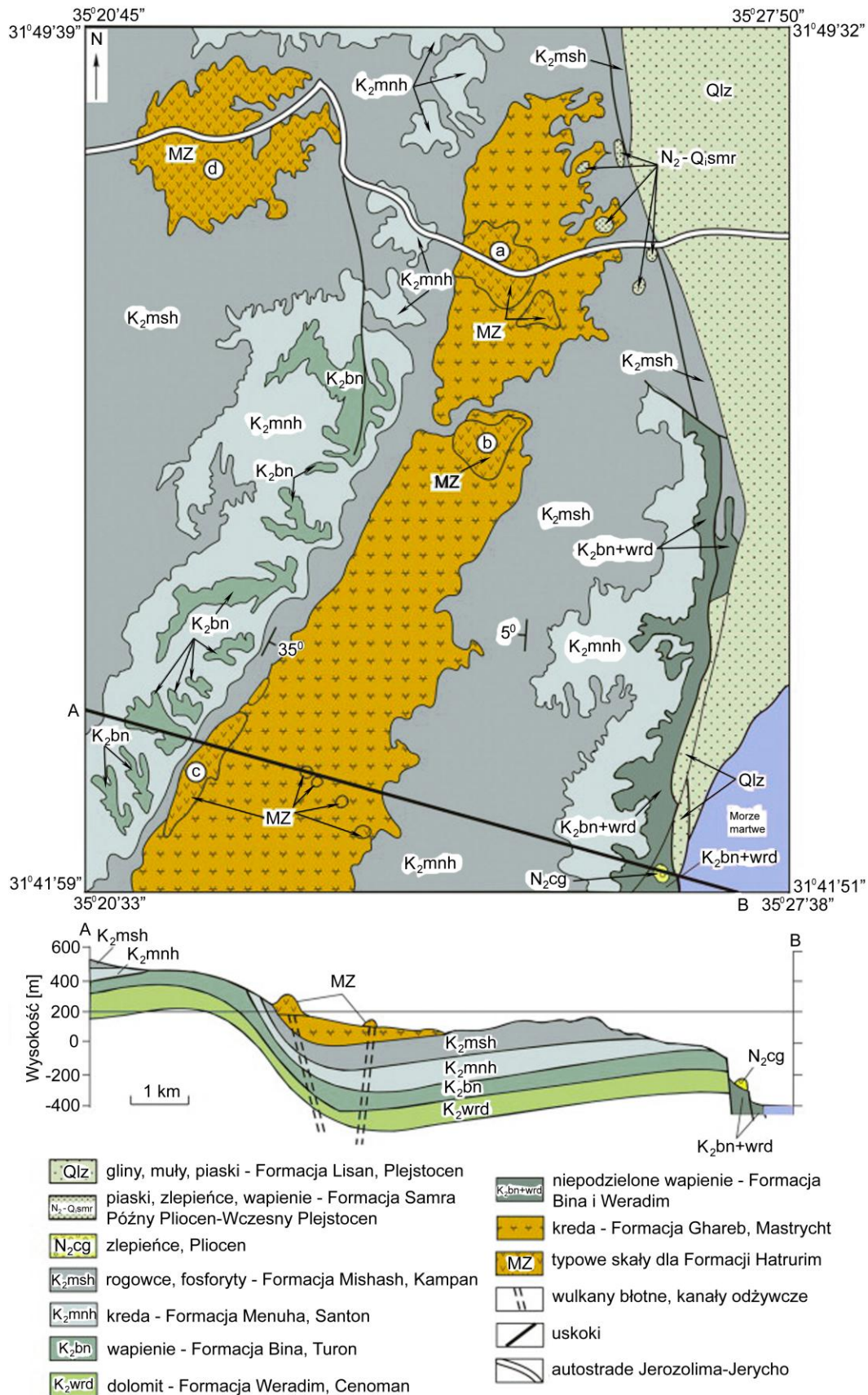
współczesnych wulkanach błotnych [77, 78, 79]. Głównymi cechami potwierdzającymi wulkanizm błotny jest:

- 1) obecność kanałów odżywczych i dajek* klastycznych bogatych w piasek kwarcowy, które wypełniają brekcie składające się z fragmentów skał osadowych i pirometamorficznych [69, 80],
- 2) występowanie wychodni Formacji Hatrurim na stokach współczesnych wadi* [69].

Utwory skalne

Kompleks skał pirometamorficznych obszaru Jabel Harmun zbudowany jest w przeważającej większości ze skał wzbogaconych w spuryt i larnit, które przykryte są warstwami skał fosforytowych, węglanowych i krzemianowych Formacji Mishash (Kreda - Kampan, 83-70 Ma). Skały w regionie Jabel Harmun zalegają horyzontalnie, z naprzemianlegle ułożonymi warstwami kredy bitumicznej i nie bitumicznej z Formacji Ghareb (Kreda-Mastrycht, 70-65 Ma) [81]. Bitumiczne* serie skalne charakteryzują się miąższością ok. 40 m, które przykrywają warstwy kredy nie bitumicznej o miąższości 10-30 m. Na podstawie licznych badań terenowych oszacowano, że maksymalna miąższość kompleksu Jabel Harmun waha się w granicach 90-100 m [69]. Warto podkreślić, że skały pirometamorficzne znajdują się także w izolowanych soczewach w obrębie nie bitumicznej warstwy kredy Formacji Ghareb (Rys. 1.4.). Wysoka temperatura towarzysząca procesom pirometamorficznym powoduje, że skały te są często silnie zmienione. Warto także podkreślić, że matryca skalna utworzona jest z nisko temperaturowych uwodnionych krzemianowo-wapniowych skał tworzonych przy udziale procesów hydrotermalnych. Wydaje się także, że skały bogate w larnit związane są z procesami zachodzącymi w niskich temperaturach, czego efektem jest powstawanie soczew larnitowych lub pseudo-konglomeratów (Rys. 1.4.), które tworzą luźne skupiska [82]. W wielu przypadkach cechą charakterystyczną takich skał jest obecność tekstury amygdularnej*, która potwierdza hipotezę związaną z częściowym topieniem skał pierwotnych.

* patrz „słowniczek pojęć geologicznych”



Rys. 1.2.3. Mapa geologiczna Pustyni Judejskiej i wschodniej części gór Judei wraz z przekrojem poziomym wzdłuż AB [64]. Kompleks skalny Hatrurim: a - Nabi Musa, b - Jabel Harmun, c - Hyrkania, d - Ma'ale Adummim.

1.4. Słowniczek pojęć geologicznych

Bazalt - zasadowa skała powstała w wyniku procesów magmowych, o strukturze bardzo drobnoziarnistej i barwie czarnej. W masie skalnej widoczne są małe kryształy oliwinu. Cechą charakterystyczną jest oddzielność słupowa powstała w wyniku kurczenia się zakrzepłej lawy w czasie jej oziębiania.

Bieg i upad - pojęcia opisujące położenie płaskich powierzchni geologicznych w przestrzeni. Bieg jest to ślad przecięcia powierzchni „geologicznej” z dowolną płaszczyzną poziomą, podczas gdy upad płaszczyzny to kierunek jej największego spadku.

Bituminy - 1) występujące w skałach substancje organiczne rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych; 2) kopalne paliwa gazowe (gaz ziemny), płynne (ropa naftowa oraz produkty jej przemian i rozpadu) i niektóre stałe (niektóre tzw. węgle bitumiczne, wosk ziemny).

Brekcja - skała osadowa składająca się z ostrokrawędzistych fragmentów innych skał i minerałów, scementowanych ze sobą przy pomocy spoiwa.

Dajka - kompleks skalny powstały w wyniku działania intruzji magmy, zalegający niezgodnie z układem starszych warstw skalnych, przecinająca te warstwy.

Facja - wszelkie cechy jednostki skalnej, takie jak: skład mineralny, tekstura, i struktura, skamieniałości, sedymentacyjna, odróżniające ją od sąsiadujących jednostek.

Fumarole - gazy wulkaniczne.

Horyzont litostratygraficzny - szczególna jednostka litostratygraficzna stosowana dla wydzielenia powierzchni zmiany litologicznej, granicy jednostki litostratygraficznej lub litologicznie szczególnej, bardzo cienkiej warstwy markerowej w obrębie jakiejś jednostki litologicznej.

Ignimbryt - rodzaj skały piroklastycznej przypominająca wyglądem wylewną skałę magmową. Głównymi składnikami budującymi te skały są kwarc, skalenie (plagioklasy), szkliwo wulkaniczne, biotyt, hornblenda, pirokseny i niekiedy skaleniewce. Mogą zawierać ksenolity skał osadowych oraz minerały ilaste.

Kaldera - duże, koliste zagłębienie w szczytowej części wulkanu. Powstają wskutek gwałtownej eksplozji, niszczącej górną część stożka wulkanicznego lub w następstwie osiadania spowodowanego zapadaniem się stropu komory pomagmowej wraz z środkową częścią stożka wulkanicznego.

Kataklaza - kruszenie ziaren i minerałów skały.

Maar - rodzaj krateru wulkanicznego, który powstał na skutek erupcji freatycznej lub eksplozywnej oraz w wyniku działania gazów uwalnianych z magmy lub nagromadzonej pary pochodzącej z nagranych wód gruntowych. Cechą charakterystyczną maaru jest brak wykształconego stożka wulkanicznego oraz niezbyt wysokie wały materiału okruchowego lub piroklastycznego występujące dookoła jednostki strukturalnej.

Metasomatoza - proces polegający na częściowym lub całkowitym zastąpieniu w skałach ich pierwotnych składników przez inne substancje chemiczne. Procesy te towarzyszą zwykle procesom metamorficznym, magmowym, hydrotermalnym oraz osadowym (diagenetyzacja).

Morena - materiał skalny związany z działalnością lodowca. Składa się z przemieszanych frakcji różnej wielkości, od głazów i bloków, przez kamienie, okruchy, po piasek i pył skalny.

Orogeniza - krótkotrwałe (w skali geologicznej), epizodyczne, wielkoskalowe ruchy skorupy ziemskiej zachodzące na znacznych obszarach i prowadzące do powstania gór (orogenu). Ruchy górotwórcze powodują fałdowanie wcześniej nagromadzonych osadów, powstawanie nasunięć i płaszczewin, co znacznie zmniejsza szerokość strefy objętej deformacjami; procesom tym zwykle towarzyszą zjawiska magmatyzmu i metamorfizmu.

Procesy akrecji - procesy wielkoskalowe zachodzące na powierzchni Ziemi, prowadzące do utworzenia nowej litosfery oceanicznej.

Procesy ryftowe - procesy odpowiedzialne za powstanie wąskiego, długiego i głębokiego rowu tektonicznego powstałego w wyniku działalności prądów konwekcyjnych obecnych w płaszczu Ziemi.

Skały piroklastyczne - skały magmowe stanowiące nagromadzenie materiału wyrzucanego przez wulkany.

Skarn - skała metasomatyczna powstająca wokół intruzji magmowej w strefie jej kontaktu ze skałami węglanowymi. Zbudowana jest z andradytu, skapolitu, wollastonitu, kalcytu, magnetytu i pirotynu.

Subdukcja - proces polegający na wciąganiu lub wypychaniu jednej płyty litosferycznej (płyty oceanicznej) pod drugą (oceaniczną lub kontynentalną). Strefy subdukcji są jednym z rodzajów granic zbieżnych (kolizyjnych) płyt litosfery.

Subsydencja - to powolne obniżanie się pewnych obszarów skorupy ziemskiej, spowodowane przez procesy endogeniczne, głównie tektoniczne.

Tekstura amygdularna - tekstura charakterystyczna dla zmian nisko-temperaturowych powstająca w momencie, kiedy pęcherzyki gazu albo pęcherzyki w lawie wulkanicznej są wypełniane przez wtórne minerały tj. kwarc, kalcyt, chloryt.

Tefryt - zasadowa skała powstała w wyniku procesów magmowych o strukturze o strukturze porfirowej, zawierająca fenokryształy plagioklazów i minerałów ciemnych (augit, hornblenda).

Uskok - struktura tektoniczna powstała w wyniku rozerwania mas skalnych i przemieszczenia ich wzdłuż powstałej powierzchni (lub wąskiej strefy zniszczenia).

Wadi - dolina lub wąwóz w Północnej Afryce i Południowo-zachodniej Azji, które pozostają suche za wyjątkiem okresów pory deszczowej.

1.5. Literatura

- [1] Irran E., Tillmanns E., Hentschel G., „*Ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$, a new mineral from the Ettringer Bellerberg Eifel, Germany*”, Mineral and Petrology, 60, 121-132, 1997,
- [2] Effenberger H., Giester G., Krause W., Bernhardt H. J., „*Tschörtnerite, a copper-bearing zeolite from the Bellberg volcano, Eifel, Germany*”, American Mineralogist, 83, 607-617, 1998,
- [3] Krause W., Blass G., Effenberger H., „*Schäferite, a new vanadium garnet from the Bellberg volcano, Eifel, Germany*”, Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 123-134, 1999,
- [4] Schmitt A. K., Wetzel F., Cooper K. M., Zou H., Wörner G., „*Magmatic longevity of Laacher See volcano (Eifel, Germany) Indicated by U^{235}/Th dating of intrusive carbonatites*”, Journal of Petrology, 51, 5, 1053-1085, 2010,
- [5] Mertes H., „*Aufbau und genese des Westeifeler vulkanfeldes*“, Bochumer geol. u. geotechn. Arb 9, 1-415, 1983,
- [6] Büchel G, Mertes H., „*Die Eruptionszentren des Westeifeler vulkanfeldes*”, ZDt. Geol. Ges., 133, 409-429, 1982,
- [7] Viereck L., „*Geologische und petrologische Entwicklung des pleistozänen Vulkankomplexes Rieden, Ost-Eifel*“, Bochumer geol. u. geotechn. Arb., 17, 1-337, 1984,
- [8] Brauer A., Endres C., Ganter C., Litt T., Stebich M., Negendank J., „*High resolution sediment and vegetation responses to Younger Dryas climate change invarved lake sediments from Meerfelder Maar, Germany*”, Quaternary Science Reviews, 18, 321-329, 1999,
- [9] Litt T., Schmincke H.-U., Kromer B., „*Environmental response to climatic and volcanic events in central Europe during the Weichselian Late glacial*”, Quaternary Science Reviews 22, 7-32, 2003,
- [10] Bogaard P. J. F., Wörner G., „*Petrogenesis of basanitic to tholeiitic volcanic rocks from the Miocene Vogelsberg, Central Germany*”, Journal of Petrology, 44, 569-602, 2003,
- [11] Schmincke H.-U., „*The Quaternary volcanic fields of the east and west Eifel (Germany)*” In: Ritter J. R. R., Christensen U. R. (eds.) Mantle Plumes; a Multidisciplinary Approach. Berlin: Springer, 241-322, 2007,
- [12] Schmincke H.-U., „*Quaternary volcanism of the east and west Eifel (Central Europe)*” In: McCann T. (eds.) Geology of Central Europe. London: Geological Society, 1318-1333, 2008,
- [13] Kempton P. D., Harmon R. S., Stosch H.-G., Hoefs J., Hawkesworth C. J., „*Open-system O-isotope behavior and trace element enrichment in the sub-Eifelmantle*”, Earth and Planetary Science Letters, 89, 273-287, 1988,
- [14] Keyser M., Ritter J. R. R., Jordan M., „*3D shear-wave velocity structure of the Eifel plume, Germany*”, EPSL, 203, 59-82, 2002,
- [15] Ritter J. R. R., Jordan M., Christensen U., Achauer U., „*A mantle plume below the Eifel volcanic fields, Germany*”, EPSL, 186, 7-14, 2001,

- [16] Shaw C. J. S., „*The temporal evolution of three magmatic systems in the West Eifel volcanic field, Germany*”, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 131, 213-240, 2004,
- [17] Aeschbach-Hertig W., Kiper R., Hofer M., Imboden D. M., Wieler R., Signer P., „*Quantification of gas fluxes from the subcontinental mantle: The example of Laacher See, a maar lake in Germany*”, GCA, 60, 31-41, 1996,
- [18] Meyer W., „*Geologie der Eifel*“, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhdlg. Stuttgart, 1-615, 1986,
- [19] Mertes H., Schmincke H.-U., „*Mafic potassic lavas of the Quaternary West Eifel volcanic field*”, Contributions to Mineralogy and Petrology, 89, 330-345, 1985,
- [20] Gazeev V. M., Zadov A. E., Gurbanov A. G., Pertsev N. N., Mokhov A. V., Dokuchaev A. Ya., „*Rare minerals from Verkhniechegemskaya caldera (in xenoliths of skarned limestone)*”, Vestnik Vladikavkazskogo Nauchnogo Centra, 6, 18-27, 2006 (in Russian),
- [21] Rastsvetaeva R. K., Zadov A. E., Chukanov N. V., „*Crystal structure of low-symmetry rondorfite*”, Crystallography Reports, 53, 2, 199-205, 2008,
- [22] DeMets, C., Gordon R. G., Argus D. F., Stein S., „*Current plate motions*”, Geophysical Journal International, 101, 425-478, 1990,
- [23] Khain V., „*Structure and main stages in the tectono-magmatic development of the Caucasus: an attempt at geodynamic interpretation*”, American Journal of Science, 275, 131-156, 1975,
- [24] Adamia Sh. A., „*Plate tectonics and evolution of the Alpine system: discussion*”, Geological Society of America Bulletin, 86, 719-720, 1975,
- [25] Adamia Sh. A., Mumladze T., Sadradze N., Tsereteli E., Tsereteli N., Varazanashvili O., „*Late Cenozoic tectonics and geodynamics of Georgia (SW Caucasus)*”, Georgian International Journal of Sciences and Technology, 1, 77-107, 2008,
- [26] Zakariadze G., Dlek Y., Adamia Sh. A., Oberhansli R., Karpenko S., Bazylev B., Solov'eva N., „*Geochemistry and geochronology of the Neoproterozoic Pan-African Transcaucasian Massif (Republic of Georgia) and implications for island-arc evolution of the late Precambrian Arabian-Nubian Shield*”, Gondwana Research, 11, 97-108, 2007,
- [27] Adamia Sh. A., Zakariadze G., Chkhotua T., Sadradze N., Tsereteli N., Chabukiani A., Gventsadze A., „*Geology of the Caucasus: A Review*”, Turkish Journal of Earth Sciences, 20, 489-544, 2011,
- [28] Lebedev V., Chernishev I., Dudaui O., Arakelyants M., Chugaev A., Golzman Y., Vashakidze, G., „*Geochronology of Neogene-Quaternary dacitic volcanism of the Javakheti highland (Lesser Caucasus, South Georgia)*”, Proceedings of Geological Institute of Academy of Sciences of Georgia, 119, 5350-5440, 2004 (in Russian),
- [29] Tutberidze B., „*Geology and petrology of Alpine late orogenic magmatism of the central part of Caucasian segment*”, Tbilisi University Publishers, Tbilisi, 1-340, 2004 (in Russian),

- [30] Koronovsky H., Demina, L., „*Disappeared Pliocene volcanoes of the main Caucasian range and grandiose explosion of the Kazbegi at the beginning of Pleistocene (North Caucasus). Problems of Geodynamics, Petrography and Metallogeny of the Caucasus*”, Proc. Sci. Session, Baki, 92-103, 2007 (in Russian),
- [31] Masurenkov Yu. P., „*Kainozoiskii vulkanizm Elbrusskoi vulkanicheskoi oblasti (Cainozoic volcanism of the Elbruz volcanic region)*”, Trudy IGEM, Moscow, 51, 130, 1961,
- [32] Bogatkov O. A., Gurbanov A. G., Kovalenko V. I., Koronovskiy N. V., Lipman P., Tsvetkov A. A., „*The Upper Chegem Caldera complex in the North Caucasus*”, International Geology Review, 34, 2, 1992,
- [33] Zharikov V. A., Shmulovich K. I., „*High-temperature mineral equilibrium in the system $CaO-SiO_2-CO_2$* ”, Geochemistry, 9, 1039-1056, 1969 (in Russian),
- [34] Pertsev N. N., „*High temperature metamorphism and metasomatism of carbonate rocks*”, Transaction Institute of Geological Science, USSR Academy of Science, Nauka Publication, Moscow, 255, 1977 (in Russian),
- [35] Korzhinski D. S., „*Factors of mineral equilibria and mineralogical facies of depths*”, Transaction Institute of Geological Science, USSR Academy of Science, Nauka Publication, Moscow, 99, 1940 (in Russian),
- [36] Zharikov V. A., Rusinov V. L., Marakushev A. A., Zaraysky G. P., Omel'yanchenko B. I., Pertsev N. N., Rass I. T., Andreeva O. V., Abramov C. C., Podlesski K. V., „*Metasomatism and metasomatic rocks*”, Transaction Institute of Geological Science, USSR Academy of Science, Nauka Publication, Moscow, 489, 1998 (in Russian),
- [37] Mihajlovic T., Lengauer C. L., Ntaflos T., Kolitsch U., Tillmanns E., „*Two new minerals, rondorfite, $Ca_8Mg[SiO_4]_4Cl_2$ and almarudite, $K(Na)_2(Mn,Fe,Mg)_2(Be,Al)_3[Si_{12}O_{30}]$, and a study of iron-rich wadalite, $Ca_{12}[(Al_8Si_4Fe_2)O_{32}]Cl_6$, from the Bellerberg (Bellberg) volcano, Eifel, Germany*”, Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 179, 3, 265-294, 2004,
- [38] Gazeev V. M., Zadov A. E., Gurbanov A. G., Pertsev, N. N., Mokhov, A. V., Dokuchaev, A. Ya., „*Rare minerals from Verkhniechegemskaya caldera (in xenoliths of skarned limestone)*”. Vestnik Vladikavkazskogo Nauchnogo Centra, 6, 18-27, 2006 (in Russian),
- [39] Callegari E., Pertsev N. N., „*Contact metamorphic and associated rocks. Metamorphic rocks*” In: A classification and glossary of terms, Cambridge University Press, Cambridge, 69-81, 2007,
- [40] Gazis P. R., Richardson J. D., Paularena K. I., „*Long Term Periodicity in Solar Wind Velocity during the Last Three Solar Cycles*”, Geophysical Research Letters, 22, 1165-1168, 1995,
- [41] Galuskin E. V., Gazeev V. M., Lazic B., Armbruster T., Galuskina I. O. Zadov A. E., Pertsev N. N., Wrzalik R., Dzierżanowski P., Gurbanov A. G., Bzowska G., „*Chegemite $Ca_7(SiO_4)_3(OH)_2$ - a new humite group calcium mineral from the Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia*”, European Journal of Mineralogy, 21, 1045-1059, 2009,

- [42] Milanovsky E. E., Kaminsky F. V., Sedenko M., „*Verkhnechegemskoe vulcanicheskoe nagor'e (The Verkhnechegemsk volcanic massif)*”, Trudy Kavkaz. Exped. MGU, 3, 87-112, 1962,
- [43] Koronovsky N. V., „*Geological Structure and History of the Elbrus Volcano: Glaciation of the Elbrus*”, Moscow State University, 15-72, 1968,
- [44] Lipman P. W., Bogatikov O. A., Tsvetkov A. A., „*2.8 Ma ash-flow caldera at Chegem river in the Northern Caucasus mountains (Russia) cotemporaneous granites, and associated ore deposits*”, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 57, 85-124, 1993,
- [45] Galuskina I. O., Lazic B., Armbruster T., Galuskin E. V., Gazeev V. M., Zadov A. E., Pertsev N. N., Jezak E., Wrzalik R., Gurbanov A. G., „*Kumtyubeite $Ca_5(SiO_4)_2F_2$ - a new calcium mineral of the humite group from Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia*”, American Mineralogist, 94, 1361-1370, 2009,
- [46] Galuskina I. O., Lazic B., Galuskin E. V., Armbruster T., Gazeev V. M., Wlodyka R., Zadov, A. E., Dulski M., Dzierzanowski, P., „*Fluorchegemite, IMA 2011-112. CNMNC Newsletter, 13, 2012, 812*”, Mineralogical Magazine, 76, 807-817, 2012,
- [47] Galuskin E. V., Armbruster T., Pertsev N. N., Galuskina I. O., Lazic B., Gazeev V. M., Wlodyka R., Dulski M., Dzierzanowski P., Zadov A. E., Dubrovinsky L., „*Edgrewite, IMA 2011-058. CNMNC Newsletter, 11, 2011*”, Mineralogical Magazine, 75, 2887-2893, 2011,
- [48] Galuskin E. V., Armbruster T., Pertsev N. N., Galuskina I. O., Lazic B., Gazeev V. M., Wlodyka R., Dulski M., Dzierzanowski P., Zadov A. E., Dubrovinsky L., „*Hydroxyledgrewite, IMA 2011-113. CNMNC Newsletter, 13, 2012*”, Mineralogical Magazine, 76, 807-817, 2012,
- [49] Galuskin E. V., Lazic B., Armbruster T., Galuskina I. O., Pertsev N. N., Gazeev V., Wlodyka R., Dulski M., Dzierzanowski P., Zadov A. E., Dubrovinsky L. S., „*Edgrewite $Ca_9(SiO_4)_4F_2$ - hydroxyledgrewite $Ca_9(SiO_4)_4(OH)_2$, a new series of calcium humite-group minerals from altered xenoliths in the ignimbrite of Upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia*”, American Mineralogist, 97, 1998-2006, 2012,
- [50] Galuskina I. O., Galuskin E. V., Armbruster T., Lazic B., Dzierzanowski P., Gazeev V. M., Prusik K., Pertsev N. N., Winiarski A., Zadov A. E., Wrzalik R., Gurbanov A.G., „*Bitikleite-(SnAl) and bitikleite-(ZrFe) - new garnets from xenoliths of the Upper Chegem volcanic structure, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia*”, American Mineralogist, 95, 959-967, 2010,
- [51] Galuskina I. O., Galuskin E. V., Dzierzanowski P., Gazeev V. M., Prusik K., Pertsev N. N., Winiarski A., Zadov A. E., Wrzalik, R., „*Toturite $Ca_3Sn_2Fe_2SiO_{12}$ - a new mineral species of the garnet group*”, American Mineralogist, 95, 1305-1311, 2010,
- [52] Galuskin E. V., Galuskina I. O., Lazic B., Armbruster T., Zadov A. E., Krzykawski T., Banasik K., Gazeev V. M., Pertsev N. N., „*Rusinovite $Ca_{10}(Si_2O_7)_3Cl_2$ - a new skarn mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia*”, European Journal of Mineralogy, 23, 837-844, 2011,

- [53] Galuskina I. O., Galuskin E. V., Armbruster T., Lazic B., Kusz J., Dzierżanowski P., Gazeev V. M., Pertsev N. N., Prusik K., Zadov A. E., Winiarski A., Wrzalik R., Gurbanov A. G., „*Elbrusite-(Zr) - a new uranian garnet from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia*”, *American Mineralogist*, 95, 1172-1181, 2010,
- [54] Bentor Y. K., „*Lexique Stratigraphique*”, *International*, 111, 4, 10.2, 1960,
- [55] Gross S., „*The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel*”, *Geological Survey of Israel Bulletin*, 70, 1977,
- [56] Vapnik Ye., Sharygin V. V., Sokol E. V., Shagam R., „*Paralavas in a combustion metamorphic complex: Hatrurim Basin, Israel*”, *The Geological Society of American Reviews in Engineering Geology*, 18, 133-153, 2007,
- [57] Novikov I., Vapnik Ye., Safonova, I., „*Mud volcanism origin of the Mottled Zone, South Levant*”, *Geoscience Frontiers*, 4, 5, 597-619, 2013,
- [58] Khesin B., Vapnik Ye., Itkis S., „*Geophysical evidence of deep hydrocarbon flow in Mottled Zone areas, Dead Sea Transform zone*”, *Geophysics*, 75, B91-B101, 2010,
- [59] Khesin B., Vapnik Ye., Itkis S., „*Unconventional view of hydrocarbon prospecting in Israel and adjacent areas*”, *First Break*, 28, 103-109, 2010,
- [60] Sokol E. V., Gaskova O. L., Kokh S. N., Kozmenko O. A., Seryotkin Yu. V., Vapnik Ye., Murashko M. N., „*Chromatite and its Cr^{3+} - and Cr^{6+} - bearing precursor minerals from the Nabi Musa Mottled Zone complex, Judean Desert*”. *American Mineralogist*, 96, 659-674, 2011,
- [61] Sokol E. V., Kozmenko O. A., Kokh S. N., Vapnik Ye., „*Gas reservoirs in the Dead Sea area: evidence from chemistry of combustion metamorphic rocks in Nabi Musa fossil mud volcano*”, *Russian Geology and Geophysics*, 53, 745-762, 2012,
- [62] Sokol E., Novikov I., Zateeva S., Vapnik Ye., Shagam R., Kozmenko O., „*Combustion metamorphism in the Nabi Musa dome: new implications for a mud volcanic origin of the Mottled Zone, Dead Sea area*”, *Basin Research*, 22, 4, 414-438, 2010,
- [63] Seryotkin Yu. V., Sokol E. V., Kokh S., „*Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context*”. *Lithospheric*, 134-135, 75-90, 2012,
- [64] Sneh A., Bartov Y., Rosensaft M., Weissbort T., „*Geological map of Israel*” (1:200 000, sheets 1-4). Geological Survey of Israel, 1998,
- [65] Matthews A., Gross, S., „*Petrologic evolution of the Mottled Zone (Hatrurim) metamorphic complex of Israel*”, *Israel Journal of Earth Sciences*, 29, 93-106, 1980,
- [66] Sokol E., Novikov I., Zateeva S., Vapnik Ye., Shagam R., Kozmenko O., „*Combustion metamorphism in the Nabi Musa dome: new implications for a mud volcanic origin of the Mottled Zone, Dead Sea area*”, *Basin Research*, 22, 4, 414-438, 2011,
- [67] Geller Y. I., Burg A., Halicz, L., Kolodny Y., „*System closure during the combustion metamorphic "Mottled Zone" event, Israel*”, *Chemical Geology*, 334, 25-36, 2012,

- [68] Kolodny Y., Burg A., Sneh A., „*Comment on Combustion metamorphism (CM) in the Nabi Musa dome: new implications for a mud volcanic origin of the Mottled Zone, Dead Sea area*”, Basin Research 22, 414-438, 2013 by: Sokol E., Novikov I., Zateeva S., Vapnik Ye., Shagam R., Kozmenko O., Basin Research, 25, 1, 112-114, 2010,
- [69] Vapnik Ye., Novikov I. S., „*Reply to Comment of Y. Kolodny, A. Burg and A. Sneh on “Combustion metamorphism in the Nabi Musa dome: new implications for a mud volcano origin of the Mottled Zone, Dead Sea area”*”, Basin Research 22, 414-438, 2010 by Sokol E., Novikov I., Zateeva S., Vapnik Ye., Shagam R., Kozmenko O., Basin Research 25, 115-120, 2013,
- [70] Minster T., Yoffe O., Nathan Y., Flexer A., „*Geochemistry, mineralogy, and paleoenvironments of deposition of the oil shale member in the Negev*”, Israel Journal of Earth Sciences, 46, 41-59, 1997,
- [71] Picard L., „*Geological research in the Judean Desert*”, Goldberg Press, Jerusalem, 108, 1931,
- [72] Gur D., Steinitz G., Kolodny Y., Starinsky A., McWilliams M., „ *$^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ dating of combustion metamorphism (Mottled Zone, Israel)*”, Chemical Geology, 122, 171-184, 1995,
- [73] Burg A., Kolodny Y., Lyakhovsky V., „*Hatnurim-2000: The Mottled Zone revisited, forty years later*”, Israel Journal of Earth Sciences, 48, 209-223, 1999,
- [74] Burg A., Starinsky A., Bartov Y., Kolodny Y., „*Geology of the Hatnurim Formation Mottled Zone in the Hatnurim basin*”, Israel Journal of Earth Sciences, 40, 107-124, 1991,
- [75] Porat N., Kolodny Y., Schwarcz H. P., „*Timing of metamorphism in the Hatnurim Basin - new evidence from ESR dating*”, Israel Geological Society Annual meeting, 82, 1991,
- [76] Kopf A. J., „*Significance of mud volcanism*”, Review in Geophysics, 40, 1005-1057, 2002,
- [77] Kovalevsky S. A., „*Mud volcanoes of the southern Caspian (Azerbaijan and Turkmenia)*”, Azgostoptekhisdat, Baku, 200 (in Russian), 1940,
- [78] Shnyukov E. F., Slipchenko B. V., Kutniy V. A., „*Produkty obzhiga sopochnikh brekchiiy (na gryazevykh vulkanakh Azerbaidzana)*” In: Osadochnie porody i rudy, Materialy nauchnich soobcheniy, Naukova Dumka, Kiev, 105-119 (in Russian), 1978,
- [79] Fishman I. L., Kazakova Yu. I., Sokol E. V., Stracher G. B., Kokh S. N., Polyansky O. P., Vapnik Ye., White Ye., Bajadilov K. O.; „*Mud volcanism and gas combustion in the Yli Depression, Southeastern Kazakhstan*” In: Coal and Peat Fires: A global perspective. Vol. 2: Photographs and Multimedia Tours (eds.) by Stracher G. B., Prakash A., Sokol E. V., Elsevier, 215-229, 2012,
- [80] Vapnik Ye., Sokol E., „*Explosion breccias and diatremes as key structures in the Formation of the Hatnurim Formation*”, Abstract in Bet-Shean, Israel Geological Society, 131, 2006,
- [81] Soudry D., „*Bituminous rocks in the area of Nabi Musa*”, Geological Survey of Israel. Report 541/73, 26, 1973 (in Hebrew),

- [82] Gross S., „*The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel*”, Geological Survey of Israel Bulletin, 70, 1977,

2 Rozdział II

Symetria kryształów i podstawy teorii grup

2.1. Elementy symetrii i przekształcenia symetryczne [1]

Symetria punktowa określa zbiór wszystkich przekształceń geometrycznych, które przeprowadzają dany obiekt w siebie, tzn. jego położenie w przestrzeni przed i po przekształceniu jest identyczne i nieodróżnialne, a przy tym jeden z punktów przestrzeni pozostaje niezmieniony. Przekształcenia takie zachowują geometrię transformowanego obiektu – odległości i kąty między elementami obiektu pozostają stałe, a przy tym nie zmieniają się jego własności fizyczne. Do prostych operacji symetrii należą: odbicie zwierciadlane σ , obrót wokół osi C_n (obrot o kąt $360^\circ/n$; n -krotność osi), inwersja i i operacja tożsamości E . Operacją złożoną jest natomiast obrót zwierciadlany S_n (przekształcenie składające się z obrotu C_n i odbicia σ_n w płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu). Elementami symetrii są: punkt, oś albo płaszczyzna, wokół której można przeprowadzić jedną lub więcej operacji symetrii. Elementy symetrii wraz z przynależnymi przekształceniami symetrycznymi w powiązaniu z symbolami Schoenfliesa (stosowane w chemii, fizyce, spektroskopii oscylacyjnej) oraz Hermanna-Mauguina (wykorzystywane w krystalografii oraz badaniach rentgenowskich) przedstawiono w Tabeli 2.1.

Do pełnego opisu symetrii cząsteczki, jako izolowanego obiektu, wystarczają jednak tylko dwa podstawowe typy elementów symetrii, a mianowicie proste obroty C_n oraz obroty zwierciadlane (przemienne) S_n . W tym ujęciu płaszczyznę symetrii można zastąpić poprzez oś przemienną S_I , środek symetrii przez dwukrotną oś przemienną, a element tożsamościowy - przez jednokrotną oś C_I .

Element symetrii	Przekształcenie symetryczne	Symbol w notacji		Uwagi
		Schoenfliesa	Hermann-Mauguina	
Normalna oś symetrii	<p>Obrót wokół osi o kąt $\theta = (2\pi/n) \cdot k$ ($k = 1, 2, \dots$)</p> $(x, y, z) \xrightarrow{C_2^x} (x, -y, -z)$ $(x, y, z) \xrightarrow{C_2^z} (-x, -y, z)$ $(x, y, z) \xrightarrow{C_2^x, C_2^y, C_2^z} (x, y, z)$	C_n	n	n – krotność osi. W takim ujęciu oś główna jest osią o najwyższej symetrii, a w przypadku osi o tej samej krotności osią taką jest ta, która przechodzi przez największą liczbę atomów
Płaszczyzna symetrii	<p>Odbija fragment kryształu w płaszczyźnie</p> $(x, y, z) \xrightarrow{\sigma^{xy}} (x, y, -z)$ $(x, y, z) \xrightarrow{\sigma^{xz}} (x, -y, z)$ $(x, y, z) \xrightarrow{\sigma^{xy}, \sigma^{xz}, \sigma^{yz}} (-x, -y, -z)$	σ	m	<p>Wskaźniki:</p> <p>v – pionowa (przechodzi przez oś główną)</p> <p>h – pozioma (prostopadła do osi głównej)</p> <p>d – diagonalna (przechodzi przez oś główną i dzieli na pół kąt między dwiema C_2, które są prostopadłe do osi głównej)</p>
Środek symetrii	<p>Inwersja wszystkich atomów względem środka</p> $(x, y, z) \xrightarrow{i} (-x, -y, -z)$	i	$\bar{\lambda}$	Istnieje tylko pojedynczy środek symetrii
Element tożsamościowy	Pozostawia dany obiekt bez zmiany	E	1	Wprowadzenie wymaga teorii grup
Inwersyjna oś symetrii	<p>Obrót o kąt $\theta = (2\pi/n) \cdot k$ ($k = 1, 2, \dots$) wokół prostej i odbicie względem środka symetrii leżącego na tej prostej</p>	S_n	\bar{n}	\bar{n} przeprowadza się w równoważną S_n i tą osią oznacza się dane przekształcenie

Tabela 2.1. Elementy symetrii, przekształcenia symetryczne i ich symbole [2, 3].

2.2. Symetria grup punktowych i ich systematyka

Pełny zbiór przekształceń symetrycznych C_n i S_n utworzy grupę punktową dopiero wtedy, kiedy wszystkie elementy symetrii przetną się w jednym wspólnym punkcie, który pozostaje stały względem wszystkich operacji symetrii. Co więcej punkt ten nie musi należeć do rozpatrywanej bryły geometrycznej (np. wspólny punkt ∞C_∞ powierzchni kuli), przy czym osie C_n lub S_n muszą przez nią przechodzić powodując, że co najmniej jeden punkt bryły pozostaje bez zmiany położenia.

Elementy symetrii, które poprzez swoją obecność są odpowiedzialne za pojawienie się wszystkich pozostałych elementów symetrii oznacza się jako **generatory grupy punktowej**. W takim ujęciu grupa może zawierać więcej niż jeden oraz nie więcej niż trzy elementy generujące. Stąd też dopiero obecność generatorów w zbiorze elementów symetrii pozwala opisać całą grupę symetrii układu.

Wyniki analiz pokazują, że 22 podstawowe kombinacje elementów symetrii, przy uwzględnieniu 10 elementów symetrii tj. $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}(m), \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, tworzy tylko 32 **grupy punktowe** kryształów.

W notacji Schoenfliesa elementy grupy punktowej oznacza się jako:

- grupy tworzone przez jeden element symetrii: C_n (przez oś C_n), C_s (przez płaszczyznę symetrii), C_i (przez środek symetrii), S_n (przez oś inwersyjną C_n),
- grupy tworzone przez więcej niż jedną oś symetrii powstałe przez dołączenie do grupy C_n jednego lub więcej elementów C_2 (dwukrotna oś obrotu) lub σ (płaszczyzna symetrii). W ten sposób powstają grupy diedryczne D_n (kombinacja osi $C_n \perp C_2$), grupy tetraedryczne T (dwie osie C_3 tworzące kąt tetraedryczny $109^{\circ}28'16''$), grupy oktaedryczne O (kombinacja dwóch osi C_4 i C_3 tworzące kąt oktaedryczny $54^{\circ}44'08''$), grupy iksoedryczne J (kombinacja osi C_5 i C_3 tworzące kąt $37^{\circ}22'39''$) oraz grupy utworzone przez nieskończoną liczbę osi C_{∞} przechodzących przez jeden wspólny punkt [4].

2.3. Układy krystalograficzne

32 grupy punktowe można podzielić na 7 **układów krystalograficznych** w zależności od obecności wspólnych cech charakterystycznych (Tabela 2.2.):

1. *układ trójskośny* nie posiadający elementów symetrii lub posiadający tylko środek symetrii,
2. *układ jednoskośny* związany z obecnością osi dwukrotnej lub płaszczyzny symetrii,
3. *układ rombowy* zawierający trzy osie dwukrotne lub jedną oś dwukrotną wzdłuż przecięcia dwóch prostopadłych płaszczyzn symetrii;
4. *układ tetragonalny* zawierający oś czterokrotną normalną (4) albo inwersyjną ($\bar{4}$),
5. *układ trygonalny* zawierający oś trzykrotną normalną (3) albo inwersyjną ($\bar{3}$),
6. *układ heksagonalny* zawierający oś sześciokrotną normalną (6) albo inwersyjną ($\bar{6}$),

7. układ regularny związany z obecnością czterech osi trzykrotnych ułożonych podobnie do ułożenia przekątnych w sześcianie.

Układ	Symbol w notacji		Liczba elementów symetrii									
	Schoenfliesa	Hermann-Mauguina										
			m		2	3	4	6	$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Trójskośny	C_1	1										
	$C_1 (S_2)$	$\bar{1}$							1			
Jednoskośny	C_2	2			1							
	$C_s (C_{1h})$	m	1									
	C_{2h}	2/m	1		1				1			
Rombowy	D_2	222			3							
	C_{2v}	mm2	2		1							
	D_{2h}	mmm	3		3				1			
Tetragonalny	C_4	4			(1)*		1					
	S_4	$\bar{4}$			(1)						1	
	C_{4h}	4/m	1		(1)		1		1		1	
	D_4	422		4+	(1)		1					
	C_{4v}	$\bar{4}mm$	4		(2)		1					
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	2	2+	(1)						1	
	D_{4h}	4/mmm	5	4+	(1)		1		1		1	
Trygonalny	C_3	3				1						
	S_6	$\bar{3}$				(1)			(1)	1		
	D_3	32			3	1						
	C_{3v}	3m	3			1						
	D_{3d}	$\bar{3}m$	3		3	(1)			(1)	1		
Heksagonalny	C_6	6			(1)	(1)		1				
	C_{3h}	$\bar{6}$	1			(1)						1
	C_{6h}	6/m	1		(1)	(1)		1	1	1		1
	D_6	622		6+	(1)	(1)		1				
	C_{6v}	6mm	6		(1)	(1)		1				
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	4		3	(1)						1
	D_{6h}	6/mmm	7	6+	(1)	(1)		1	1	1		1
Regularny	T	23			3	4						
	T_h	m3	3		3	(4)			(1)	4		
	O	432		6+	(3)	4	3					
	T_d	$\bar{4}3m$	6		(3)	4					3	
	O_h	m3m	9	6+	(3)	(4)	3		(1)	4	3	

Tabela 2.2. Układy krystalograficzne, grupy punktowe i ich elementy symetrii. * liczby w nawiasach symbolizują osie występujące wraz z innymi osiami.

2.4. Komórka elementarna oraz sieci Bravais'go

Kryształ idealny zbudowany jest z atomów rozłożonych w sieci krystalicznej, opisywanej przez trzy podstawowe wektory translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Oznacza to, że układ atomów jest taki sam niezależnie od tego czy jest on obecny w położeniu \vec{r} czy też \vec{r}' oddalonym o wektor \vec{t} będący wielokrotnością wektorów translacji:

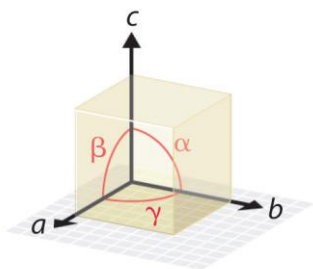
$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad \text{lub} \quad \vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1.)$$

gdzie n_1, n_2, n_3 oznaczają dowolne liczby całkowite: $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Regularny i periodyczny układ punktów w przestrzeni (węzłów sieci) określony przez wszystkie liczby n_1, n_2, n_3 stanowi sieć krystaliczną. Każdemu punktowi tej sieci przyporządkowany jest pojedynczy atom lub grupa atomów (molekuła lub ich grupa), które tworzą tzw. bazę. Baza w każdym węźle sieci posiada taki sam skład chemiczny, układ i orientację atomów w przestrzeni.

Najprostszy element przestrzenny (równoległoscian), dzięki któremu można zbudować w przestrzeni kryształ o dowolnych rozmiarach, a opisywany przez trzy podstawowe wektory translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , określa się jako **komórkę elementarną**. Wielkość i kształt komórki elementarnej wyznaczony jest przez długości jej krawędzi (a, b, c) oraz kąty (α, β, γ) zawarte między nimi (Rys. 2.1.). Co więcej, symetria translacyjna kryształu oraz symetria grup punktowych generuje tylko 14 sieci krystalicznych, co przekłada się na odpowiednio 14 typów komórek elementarnych (Tabela 2.3.).

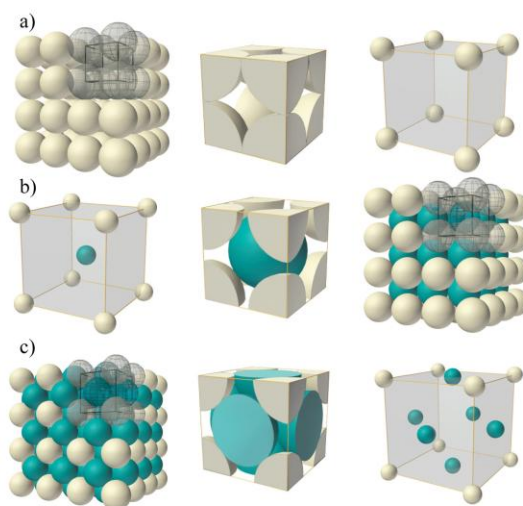
W sieci przestrzennej podstawowe wektory translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} wyznaczają prymitywną komórkę elementarną (symbol P) z węzłami sieci zlokalizowanymi tylko w jej wierzchołkach (Rys. 2.2a.). Z punktu widzenia symetrii punktowej sieć krystaliczną wygodniej jest jednak opisywać przy pomocy centrowanej w podstawie (symbol C), przestrzennie (symbol I) lub płasko (symbol F) brawesowskiej komórki elementarnej (Rys. 2.2b, c.). W takim przypadku węzły sieci krystalicznej znajdują się w wierzchołkach oraz w środkach podstaw komórki elementarnej (C), w wierzchołkach i miejscu przecięcia się przestrzennych przekątnych komórki elementarnej (I), oraz w wierzchołkach i w środkach wszystkich ścian (F).



Rys. 2.1. Komórka elementarna.

Układ	Liczba sieci w układzie	Centrowanie komórki Bravais'go	Parametry komórki Bravais'go
<i>Trójskośny</i>	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
<i>Jednoskośny</i>	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<i>Rombowy</i>	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Tetragonalny</i>	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Regularny</i>	3	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Heksagonalny</i>	1	P	$a = b \neq c$
<i>Trygonalny</i>	1	P	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Tabela 2.3. Translacyjne typy sieci przestrzennych.



Rys. 2.2. Trójwymiarowa wizualizacja a) prymitywnej, b) przestrzennej oraz c) płasko centrowanej brawesowskiej komórki elementarnej na przykładzie układu regularnego. Wizualizację przedstawiono przy wykorzystaniu pełnej sieci wewnętrznej kryształu, modelu zawierającego fragmenty każdego atomu znajdującego się w obrębie komórki elementarnej oraz modelu pojedynczej komórki.

2.5. Przestrzenne elementy symetrii

W budowie wewnętrznej kryształów oprócz translacji i elementów symetrii pojawiają się także **osie śrubowe** powstające w wyniku powiązania operacji translacji z głównymi osiami symetrii. W takim przypadku przekształcenia symetryczne względem osi śrubowej są sumą obrotu dookoła osi i translacji równoległej do niej. Symbol osi śrubowej zawiera symbol krotności osi symetrii oraz indeks wskazujący na wartość translacji.

Przy rozpatrywaniu morfologii kryształów należy również wziąć pod uwagę **płaszczyzny ślizgowe** tworzone w wyniku wzajemnego powiązania płaszczyzn symetrii oraz operacji translacji. Przekształcenie symetryczne względem płaszczyzny ślizgowej obejmuje odbicie względem płaszczyzny, a następnie wykonanie operacji translacji w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny symetrii. Ze względu na kierunek i wartość translacji rozróżnia się **płaszczyzny ślizgowe osiowe** (oznaczane za pomocą symboli - a , b albo c) gdzie wektor translacji stanowi $1/2$ jednego z wektorów translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ; **płaszczyzny ślizgowe diagonalne** (oznaczana jako - n), w których wektor translacji jest równy sumie dwóch wektorów z: $\vec{a}/2$, $\vec{b}/2$, $\vec{c}/2$; **płaszczyzny ślizgowe diamentowe** (oznaczane przez symbol - d) związane z tym, że wektor translacji stanowi sumę dwóch lub trzech wektorów z: $\vec{a}/4$, $\vec{b}/4$, $\vec{c}/4$.

2.6. Grupy przestrzenne

Wzajemne kombinacje elementów symetrii, obejmujące przekształcenia charakterystyczne dla grup punktowych w połączeniu z translacjami, obecnością osi śrubowych oraz płaszczyzn ślizgowych, tworzą **grupy przestrzenne** określające pełną symetrię wewnętrzną kryształu. Grupy przestrzenne charakteryzują się zbiorem wszystkich możliwych elementów symetrii oraz liczbą punktów symetrycznie równoważnych w komórce elementarnej, które związane są między sobą, elementami symetrii. Co więcej punkty „nie leżące” na żadnym z elementów symetrii ulegają przekształceniu symetrycznemu względem elementów symetrii, podczas gdy punkty „leżące” na elemencie symetrii nie są przez ten element symetrii powielane.

W notacji Schoenfliesa grupy przestrzenne oznaczane są za pomocą symbolu grupy punktowej, od której taka grupa została wyprowadzona, podczas gdy symbolika zaproponowana przez Hermanna-Mauguina zawiera symbol brawesowskiej grupy translacyjnej oraz symbole operatorów grupy punktowej rozszerzone o składowe translacyjne. W tym rozumieniu rozszerzenie grupy punktowej związane jest z uzupełnieniem symbolu osi poprzez podanie wskaźnika związanego ze składową translacyjną oraz na zastąpieniu symbolu płaszczyzny symetrii (m) symbolem płaszczyzn ślizgowych.

2.7. Oznaczenie płaszczyzn i kierunków w kryształach

Oznaczenie płaszczyzn w kryształach wykonuje się wykorzystując **wskaźniki Millera**. W tym celu w pierwszej kolejności należy znaleźć punkty, w których dana płaszczyzna przecina osie krystalograficzne a , b , c , które pokrywają się z krawędziami komórki elementarnej. Wyznaczone odcinki wyraża się w jednostkach stałych sieci, a odwrotność określonych wartości po sprowadzeniu ich do najmniejszych trzech liczb całkowitych posiadających wspólny mianownik przedstawia się za pomocą (hkl) .

Przy podawaniu kierunków krystalograficznych wykorzystuje się także wskaźniki kierunkowe stanowiące zbiór najmniejszych liczb u , v , w , powiązane podobnie jak rzuty wektora równoległego do danego kierunku w odniesieniu do osi OX , OY , OZ . Wielkości rzutów wektora na osie współrzędnych powinno się, zatem wyrażać w jednostkach translacji a , b , c , a same wskaźniki zapisywać w formie $[uvw]$. Stąd też kierunek $[uvw]$ w kryształach wyraża wektor, który można zdefiniować przy pomocy równania 2.2.:

$$\vec{F} = a u \vec{e}_x + b v \vec{e}_y + c w \vec{e}_z \quad (2.2.)$$

gdzie a , b , c oznaczają wartości bezwzględne podstawowych wektorów translacji \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , podczas gdy \vec{e}_x , \vec{e}_y , \vec{e}_z to jednostkowe wektory układu krystalograficznego.

W układach heksagonalnym i trygonalnym symbole kierunkowe i płaszczyzny zawierają po cztery wskaźniki [3, 5, 6].

2.8. Macierzowa reprezentacja grup

Teoria grup oraz związana z nimi teoria reprezentacji znalazły zastosowanie przy rozwiązywaniu problemów symetrii oraz niezmienniczości. Poznanie elementów symetrii izolowanych jednostek stanowiących podstawę struktury wewnętrznej kryształu umożliwia oznaczanie symetrii drgań cząsteczki, przewidywanie drgań o określonej symetrii, określenie relacji pomiędzy stałymi siłowymi i częstotliwościami czy też przewidywanie liczby pasm możliwych do uzyskania w eksperymencie w odniesieniu do badanego kryształu. [7, 8].

Przekształcenia symetryczne można przedstawić rozważając transformację osi układu współrzędnych przy działaniu pewnego elementu symetrii. W ten sposób kartezjański układ współrzędnych Ox_1, Ox_2, Ox_3 znajdujący się w początku układu, poddany działaniu pewnego elementu symetrii zostaje przekształcony do nowego układu współrzędnych

(Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3) . Zespół współczynników związanych z takim przekształceniem tworzy **reprezentację macierzową danego elementu symetrii**, a każde przekształcenie symetryczne można przedstawić za pomocą odpowiedniej macierzy transformacji. Co więcej, zespół macierzy transformacji wszystkich przekształceń symetrycznych danej grupy, tworzy reprezentację grupy oznaczaną jako Γ . Poszczególne macierze transformacji wyprowadza się z działania przekształceń symetrycznych na współrzędne dowolnego punktu x, y, z w trójwymiarowej przestrzeni, określonej przez wektory $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$. Stąd też dana reprezentacja może być wygenerowana przez wektor położenia danego punktu, którego współrzędne stworzą bazę reprezentacji.

W celu wyznaczenia macierzowych reprezentacji grup punktowych wykonuje się: (1) przekształcenia symetryczne we współrzędnych kartezjańskich wszystkich punktów związanych z danym obiektem oraz (2) przekształcenia symetryczne w określonym układzie wektorów rozpatrywanego obiektu. W efekcie z jednej reprezentacji można zbudować nieskończoną liczbę wzajemnie równoważnych reprezentacji o tym samym wymiarze. W takim ujęciu każda reprezentacja Γ stanowi sumę pewnych nierównoważnych oraz niedających się dalej rozłożyć reprezentacji nieprzywiedlnych Γ_{irred} . Wykorzystując własność niezmienniczości śladu macierzy względem transformacji podobieństwa, wszystkie równoważne reprezentacje można scharakteryzować przy pomocy tzw. charakterów $\chi(g)$ [9, 10]. Powoduje to, że w tablicach charakterów grup zestawia się tylko takie charaktery, które są charakterystyczne dla reprezentacji nieprzywiedlnych [9, 10].

Nieprzywiedlne reprezentacje skończonych grup punktowych oznaczane są za pomocą liter łacińskich oraz odpowiednich wskaźników (Tabela 2.4.). W takim ujęciu w przypadku, gdy osie mają jednakową krotność, symbol A oznacza reprezentację symetryczną względem wszystkich osi, podczas gdy B oznacza reprezentację antysymetryczną wobec dowolnej osi krystalograficznej. Więcej wymiarowe reprezentacje oznaczane są jako E (dwuwymiarowa Γ_{irred}) oraz F (trójwymiarowa Γ_{irred}). W grupach nieposiadających σ_v tj. D_2, T_d, O, \dots oraz w grupach $C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}, \dots$ wskaźniki 1, 2, 3, ... stosuje się w celu rozróżnienia poszczególnych reprezentacji nieprzywiedlnych [11, 12]. Należy także podkreślić, że poszczególne reprezentacje określają własności oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych.

$A(d=1), B(d=1), E(d=2), F(d=3), \dots$					
		Przekształcenie symetryczne			
Reprezentacja	$\chi(g)$	Główna oś C_n	σ_h	σ_v	$S_2 = i$
<i>Symetryczna</i>	+1	A	,	1	g
<i>Anty-symetryczna</i>	-1	B	„	2	u
			wykładnik	1. wskaźnik	2. wskaźnik

Tabela 2.4. Oznaczenia nieprzywiedlnych reprezentacji skończonych grup punktowych.

2.9. Literatura

- [1] Rotman J. J., „*An introduction to the theory of groups*”, Allyn and Bacon Inc., 1984,
- [2] Elderfield H., Chester R., „*Effect of periodicity on the infrared absorption ν_2 frequency of anhydrous normal carbonate mineral*”, American Mineralogist, 56, 9-10, 1600-6, 1971,
- [3] Penkala T., „*Zarys krystalografii*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1983,
- [4] Orchin M., Jaffe H. H., „*Symmetry, point groups and character tables*”, Journal of Chemical Education, 47, 246, 372, 510, 1970,
- [5] Trzaska Durski Z., Trzaska Durska H., „*Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994,
- [6] Rychlewski J., „*Symetria przyczyn i skutków*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991,
- [7] Turrell G., Corset J., „*Raman microscopy: Development and Applications*”, Academic Press, 1996,
- [8] Harris D. C., Bertolucci M. D., „*Symmetry and spectroscopy: An introduction to vibrational and electronic spectroscopy*”, Oxford University Press, 1978,
- [9] Eyring H., Walter J., Kimball G. E., „*Quantum Chemistry*”, John Wiley, New York, 1944,
- [10] Bhagavantam S., Venkatarayaudu T., „*Theory of groups and its application to physical problems*”, Academic Press, New York, 1969,
- [11] Muck A., „*Wstęp do symetrii i widm oscylacyjnych substancji nieorganicznych*”, przeł. z czes. Stanisław Szarras, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1977,
- [12] Muck A., „*Symetria kryształów a widma oscylacyjne*”, przeł. z czes. Stanisław Szarras, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1992,

3 Rozdział III

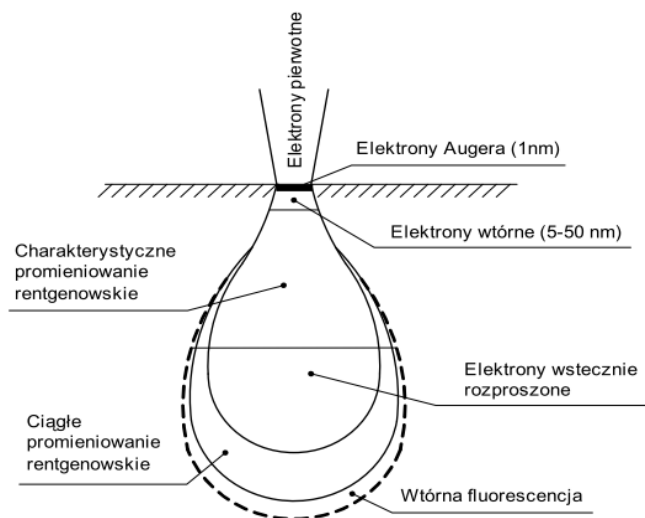
Charakterystyka metod badawczych

Większość informacji o budowie i strukturze materii uzyskujemy bazując na rejestracji promieniowania elektromagnetycznego przez nią rozproszonego, emitowanego bądź pochłanianego. Emisja fotonów jest zazwyczaj wynikiem wzbudzenia atomów i ich powrotu do stanu podstawowego, przy czym wzbudzenie może być wywołane zarówno przez promieniowanie elektromagnetyczne (spektroskopia: UV-Vis, w podczerwieni, rozproszenia Ramana, fluorescencja), jak również może nastąpić w wyniku zderzenia cząstek (np. elektronów) lub jonów z atomami próbki.

3.1. Oddziaływanie wiązki elektronów z materią

Podstawy teoretyczne

Wiele technik badawczych stosowanych w obrazowaniu oraz analizie składu i struktury materii opiera się o rejestrację elektronów albo promieniowania emitowanego z próbki pod wpływem działania padającej na nią wiązki elektronów. Wysyłane z działła elektrony posiadają energię nawet kilkudziesięciu elektronowoltów i skupione są na powierzchni próbki. W wyniku ich oddziaływania z atomami dochodzi do powstania ciągłego (hamowania) i charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego, a także emisji elektronów wtórnych, elektronów wstecznie rozproszonych, elektronów Augera czy też efektu katodoluminescencji (Rys. 3.1.). Poszczególne rodzaje promieniowania emitowanego przez próbkę pochodzą z różnych jej obszarów i tak z głębokości do kilku nm emitowane są elektrony Augera, elektrony wstecznie rozproszone - z głębokości do około 200 nm, natomiast promieniowanie elektromagnetyczne może nieść informacje nawet z głębokości kilkuset nm (Rys. 3.1).



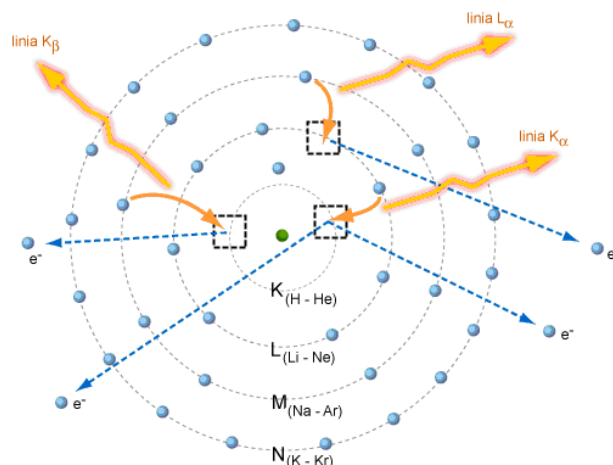
Rys. 3.1. Sygnały powstające na skutek interakcji próbka-elektron.

Każdy typ sygnału rejestrowany jest przez różnego typu aparaturę badawczą dostarczając informacji na temat własności fizykochemicznych oraz strukturalnych badanego materiału.

Rodzaje rejestrowanych sygnałów

Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie powstaje w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z atomami próbki, które powoduje wzbudzenie elektronów atomu (cząsteczki) na wyższe poziomy energetyczne. Powstała po wzbudzeniu „dziura” zajmowana jest przez elektron z sąsiedniej powłoki, o wyższej energii, a posiadany przez niego nadmiar energii emitowany w postaci fotonu (o energii równej różnicy energii między dwoma powłokami biorącymi udział w przejściu). Gdy wybijane są elektrony z powłok bliskich jądra, wtedy w przypadku cięższych pierwiastków procesowi temu towarzyszy emisja fotonów rentgenowskich. Największe natężenia emitowanego promieniowania obserwuje się przy przejściach elektronów między powłokami: $L \rightarrow K$ (linia $K\alpha$) oraz $M \rightarrow L$ (linia $L\alpha$) (Rys. 3.2.). Energia emitowanego fotonu rentgenowskiego zależy przede wszystkim od oddziaływania elektron-jądro, a zatem od liczby atomowej Z . W rezultacie każdy pierwiastek, poczynając od boru, będzie generował fotony rentgenowskie o specyficznej tylko dla niego energii, a powstające **charakterystyczne widmo rentgenowskie** może być wykorzystane do identyfikacji oraz analizy ilościowej pierwiastków występujących w badanym materiale.

Ciągłe promieniowanie rentgenowskie, stanowiące tło dla linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, pozwala określić granicę wykrywalności badanego pierwiastka.



Rys. 3.2. Schemat powstawania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonymi głównymi typami przejść pomiędzy powłokami elektronowymi: K_α , K_β oraz L_α .

Oddziaływaniu wiązki elektronowej z atomami próbki towarzyszy nie tylko emisja promieniowania elektromagnetycznego, ale również emisja elektronów. Ich rejestracja umożliwia m.in. mikroskopowe obrazowanie powierzchni próbki. Szczególnie często w tym celu wykorzystywane są tzw. **elektrony wstecznie rozproszone** (ang. Backscattered Electrons - BSE), Są to elektrony wiązki, które w wyniku oddziaływania kulombowskiego z atomami próbki zostały odchylone na tyle, że opuściły jego powierzchnię ze stosunkowo dużą energią (~50 eV) [1, 2]. Ich energia i liczba zależy od średniej liczby atomowej (Z) w danym obszarze próbki, co sprawia, że wykorzystuje się je do generowania mapy składu chemicznego o różnych średnich liczbach atomowych.

Elektrony wtórne (ang. Secondary Electrons - SE) to elektrony o niewielkiej energii (~5 eV) wybite z zewnętrznych powłok atomów w wyniku nieelastycznych zderzeń z elektronami wiązki [3, 4]. Wykorzystuje się je do wytwarzania obrazów o wysokiej rozdzielczości, co umożliwia badanie morfologii i topografii powierzchni próbki [5].

Metody detekcji promieniowania rentgenowskiego

Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie może być rejestrowane za pomocą spektrometrów z **dyspersją energii** (ang. Energy Dispersive Spectrometry - EDS) lub **dyspersją długości fali** (ang. Wave Dispersive Spectrometry - WDS).

Spektrometry EDS rejestrują wartości promieniowania rentgenowskiego przy użyciu detektora półprzewodnikowego, w którym natężenie sygnału wyjściowego jest proporcjonalne do energii padających fotonów. Technika ta nie wymaga używania wzorców pozwalając na analizę wszystkich pierwiastków chemicznych o liczbie atomowej $Z > 4$ (od boru). Wykorzystywana jest głównie do szybkich analiz składu pierwiastkowego, a w przypadku badań mineralogicznych, do wstępnej charakterystyki badanego materiału oraz poszukiwania i identyfikacji nowych faz mineralnych.

Spektrometry WDS wykorzystują kryształy analizujące, dla których, przy zmiennych kątach ugięcia, spełniony jest warunek Bragga. Kryształy te, w danej chwili czasu, mogą analizować tylko fotony o określonej długości fali. Należy również wspomnieć, że nie istnieje jeden rodzaj kryształu, który spełniałby prawo Bragga w całym zakresie długości fal emitowanych przez wszystkie pierwiastki w układzie okresowym. Stąd też, aparatura wykorzystywana w mikroanalizie składu pierwiastkowego wyposażona jest w więcej niż jeden spektrometr. Metoda WDS wymaga także zastosowania ustalonych wzorców, które pozwalają określić koncentrację danego pierwiastka. Znajduje przede wszystkim zastosowanie przy szczegółowej analizie składu pierwiastkowego oraz przy ustalaniu wzoru krystallochemicznego nowego minerału.

3.2. Dyfrakcja rentgenowska

Metody dyfrakcyjne (ang. X-Ray Diffraction - XRD) opierają się na interferencji promieniowania elektromagnetycznego elastycznie rozpraszaniego na próbce. Długość fali tego promieniowania leży w zakresie rentgenowskim, gdyż ze względu na warunki dyfrakcji musi być porównywalna z odległościami międzyatomowymi w periodycznej strukturze krystalicznej. Metody te dzielimy na **mono-** oraz **polikrystaliczne** (proszkowe), w zależności od postaci badanej próbki. Z punktu widzenia badań mineralogicznych większe zastosowanie znajduje metoda monokrystaliczna, która pozwala precyzyjnie określić strukturę krystaliczną materiału, w tym parametry komórki elementarnej oraz rozmieszczenie atomów w poszczególnych położeniach krystalograficznych [6, 7]. Dane te mają ogromne znaczenie przy opisie i klasyfikacji nowych minerałów, a także umożliwiają poszukiwanie relacji między strukturą materiałów, a ich pozostałymi własnościami fizykochemicznymi.

Z punktu widzenia badań nowych minerałów pewnym ograniczeniem metod dyfrakcyjnych są między innymi problemy związane z odpowiednim przygotowaniem

próbki. Często mamy bowiem do czynienia z niewielkimi kryształami zlokalizowanymi w obrębie skały macierzystej, podczas gdy przy pomiarach dyfrakcyjnych, pozbawiony zanieczyszczeń monokryształ powinien charakteryzować się rozmiarami co najmniej 0.1-0.2 mm, ciągłością sieci krystalicznej (periodycznością) oraz dużą jednorodnością chemiczną. W przypadku badań materiałów polikrystalicznych należy przygotowywać próbki dbając o ich jednorodność chemiczną oraz fazową, ze szczególnym zwróceniem uwagi na obecność minerałów o odmiennym składzie i strukturze krystalicznej.

Prawo Bragga

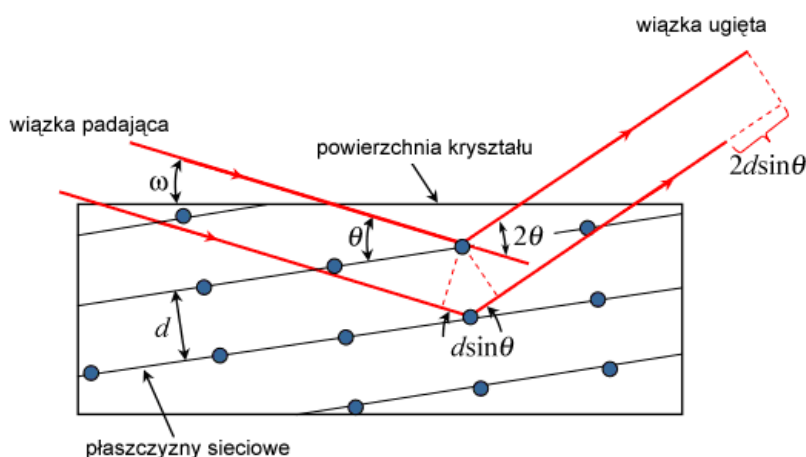
Kryształy rzeczywiste można traktować jako trójwymiarową sieć powtarzających się płaszczyzn, od których wiązka promieniowania padającego może się odbijać prowadząc na skutek interferencji do wzmacniania lub wygaszania promieniowania odbitego.

Warunki interferencyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach atomowych opisuje równanie Bragga dane równaniem 3.1.:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1.)$$

gdzie n jest liczną naturalną, λ długością fali promieniowania padającego, d odległością międzypłaszczyznową charakteryzująca badaną rodzinę płaszczyzn sieciowych, podczas gdy θ oznacza kąt rozproszenia, nazywany też kątem Bragga (między płaszczyzną atomową, a kierunkiem padania wiązki promieniowania).

Równanie Bragga pokazuje, że aby nastąpiła pozytywna interferencja, różnica dróg promieni odbitych od sąsiednich płaszczyzn musi być równa wielokrotności długości fali; co przedstawia konstrukcja na Rys. 3.3.



Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie warunku Bragga dla kryształu. Poprzez ω oznaczono kąt padania monochromatycznej wiązki rentgenowskiej na powierzchnię kryształu, 2θ jest kątem

zawartym pomiędzy wiązką padającą oraz ugiętą, podczas gdy d oznacza odległość międzypłaszczyznową badanej rodziny płaszczyzn.

W szczególnym przypadku, gdy mamy do czynienia z układem o symetrii regularnej związek pomiędzy parametrami komórki elementarnej a , a odległością d_{hkl} między najbliższymi płaszczyznami opisany jest przy pomocy równania 3.2.:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2.)$$

gdzie a oznacza parametry sieciowe w układzie regularnym, podczas gdy h, k, l to wskaźniki Millera charakteryzujące położenie danej rodziny płaszczyzn sieciowych w wybranym układzie x, y, z . W ogólności punkty przecięcia płaszczyzn sieciowych z osiami krystalograficznymi opisuje się przy pomocy $(a/h, b/k, c/l)$ gdzie: a, b, c oznaczają parametry komórki sieciowej.

Czynnik struktury i natężenie promieniowania

Warunek Bragga umożliwia określenie jedynie kąta rozproszenia, ale nie pozwala określić intensywności obserwowanych wzmocnień. Amplituda refleksów zależy bowiem nie tylko od rozmieszczenia płaszczyzn atomowych, ale również od rodzaju i rozmieszczenia atomów w ciele krystalicznym. Wartość natężenia promieniowania rozproszonego przez pojedynczy elektron można zatem przedstawić wykorzystując równanie 3.3.:

$$I_e = I_0 \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m r} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (3.3.)$$

gdzie I_0 oznacza natężenie promieniowania padającego na elektron, μ_0 - przenikalność magnetyczną próżni, e - ładunek elektronu, m - masę elektronu, r - odległość elektronu od punktu pomiarowego, podczas gdy θ to kąt Bragga.

Kątowa zależność natężenia promieniowania rozproszonego przez atomy i ich periodyczne rozmieszczenie w przestrzeni sprawiają, że nie wszystkie płaszczyzny w strukturze dają refleksy Bragga, a zdolność rozpraszania w kierunkach określonych przez równanie Bragga określa czynnik struktury $F(hkl)$. Zależy on od sumy amplitud fal spójnych pochodzących od atomów w komórce elementarnej (f) oraz różnicy faz fal rozproszonych na atomach (φ_n). Czynnik struktury rozważany jako amplituda rozpraszania dla danej przedstawia równanie 3.4.:

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp(i\varphi_n) \quad (3.4.)$$

gdzie f_n oznacza atomowy czynnik rozpraszania n -tego atomu w komórce elementarnej, φ_n kąt fazowy promieniowania rozproszonego przez n -ty atom w stosunku do atomu referencyjnego, podczas gdy i to liczba urojona.

Uwzględniając wszystkie atomy wchodzące w skład badanego związku oraz ich pozycje w komórce elementarnej, czynnik struktury $F(hkl)$ można opisać przy pomocy równania 3.5.:

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp[2\pi \cdot i(hx + ky + lz)] \quad (3.5.)$$

gdzie x, y, z oznaczają współrzędne n -tego atomu wyrażone w ułamkach długości komórki elementarnej, podczas gdy h, k, l to wskaźniki Millera.

Biorąc pod uwagę całkowitą sumę amplitud rozprożeń pochodzącą od wszystkich atomów położonych w punktach o współrzędnych x, y, z w komórce elementarnej, można powiedzieć, że natężenie refleksów rentgenowskich $I(hkl)$ będzie proporcjonalne do kwadratu czynnika struktury $F(hkl)$, co wyraża zależność 3.6.:

$$I(hkl) \propto F^2(hkl) \quad (3.6.)$$

Należy także podkreślić, że analiza czynnika struktury, a tym samym natężenia refleksów braggowskich pozwala na wyznaczenie położenia w przestrzeni atomów w komórce elementarnej, co ma nie bagatelne znaczenie przy opisie i charakterystyce nowych minerałów o nieznannej dotąd strukturze wewnętrznej.

3.3. Elektronowa mikroanaliza rentgenowska

Elektronowa mikroanaliza rentgenowska (ang. Electron Probe Micro-analyser - EPMA) należy obecnie do jednej z podstawowych metod oznaczania składu chemicznego minerałów [5, 8, 9, 10, 11, 12]. Pozwala stosunkowo szybko, a zarazem precyzyjnie, z dokładnością do kilku ppm¹, oznaczyć koncentrację pierwiastków, począwszy od boru, a kończąc na uranie. Prowadzona w mikroobszarze, umożliwia identyfikację subtelnych domieszek pierwiastków śladowych obecnych w strukturze minerału.

¹ (ang. parts per million)

Pewnym ograniczeniem metody jest wymóg pracy w warunkach wysokiej próżni, co powoduje, że materiały o własnościach izolatorów muszą być pokryte cienką powłoką przewodzącą prąd (węgiel, złoto) w celu odprowadzenia gromadzącego się na próbce ładunku. W przeciwnym wypadku będzie obserwowano efekt odpychania wiązki elektronowej od próbki i zafałszowanie wyników pomiaru.

Określenie składu pierwiastkowego poddanych analizie materiałów dokonuje się poprzez pomiar intensywności linii promieniowania charakterystycznego emitowanego przez atomy w wyniku wzbudzeń wywołanych zderzeniami z elektronami wiązki. Ilość atomów danego pierwiastka obecnego w próbce określona jest na podstawie porównania natężeń promieniowania charakterystycznego emitowanego przez próbkę i wzorec. Opisuje to równanie 3.7.:

$$k_i = c_i \cdot Z_i \cdot A_i \cdot F_i \quad (3.7.)$$

gdzie k_i oznacza stosunek natężenia promieniowania rentgenowskiego generowanego przez i -ty składnik próbki w odniesieniu do natężenia promieniowania rentgenowskiego generowanego przez i -ty składnik wzorca $k_i = I_i / I_i^{wz}$, c_i jest stężeniem i -tego pierwiastka w próbce (wt. %), Z_i uwzględnia różnice pomiędzy wzbudzeniem charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego obserwowanym w próbce i we wzorcu oraz różnice w czynnikach elektronów wstecznie rozproszonych, A_i odpowiada różnicom absorpcji promieniowania w próbce i we wzorcu, podczas gdy F_i oznacza wtórnie wzbudzane fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie przez składniki próbki oraz widmo ciągłe.

3.4. Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna

Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (ang. X-ray Fluorescence - XRF) jest metodą spektralnej analizy chemicznej próbek służącą do jakościowego (identyfikacja pierwiastków w próbce) i ilościowego (analiza składu pierwiastkowego) oznaczania składu chemicznego dowolnych materiałów na podstawie badania ich rentgenowskich widm fluorescencyjnych. Technika ta, podobnie jak EMPA, opiera się na rejestracji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i analizie powstałego widma. W tym jednak przypadku do wzbudzenia przejść elektronowych w atomach próbki używa się promieniowania rentgenowskiego. Umożliwia ona, w stosunkowo szybki sposób, jednoczesną analizę szerokiego zakresu koncentracji pierwiastków - od berylu do uranu z dokładnością od kilku ppm do kilkudziesięciu procent. Zaletą tej techniki jest także

możliwość pomiarów zarówno próbek objętościowych, jak i proszkowych, ciekłych, a także cienkich warstw.

Z kolei utrudnieniem jest brak możliwości rejestracji lekkich pierwiastków, gdyż promieniowanie przez nie emitowane jest absorbowane przez berylowe okienko, które chroni detektor przed uszkodzeniem mechanicznym. Ponadto, ze względu na ograniczoną rozdzielczość energetyczną detektora, często pojawia się efekt związany z nakładaniem się pasm o zbliżonej energii, a pochodzących od różnych pierwiastków. Technika ta wymaga stosunkowo dużej ilości badanego materiału, a duża głębokość wnikania promieniowania wzbudzającego powoduje, że sygnał zbierany jest z głębokości kilku μm . W efekcie uzyskuje się uśredniony wynik analityczny związany z pewnym obszarem próbki.

3.5. Spektroskopia fotoelektronów

Spektroskopia fotoelektronów mierzy rozkład energetyczny elektronów emitowanych z powierzchni próbki (fotoelektronów) pod wpływem naświetlania jej promieniowaniem ultrafioletowym (ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy - UPS) lub promieniowaniem rentgenowskim (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). [13, 14, 15, 16]. Obie metody opierają się na podobnych założeniach fizycznych umożliwiając bezpośredni pomiar elektronowych stanów energetycznych, a jedyna różnica wynika z różnej energii padających na próbkę fotonów (UPS: 10-150 eV, XPS: 150-3000 eV). W typowych badaniach struktury elektronowej ciał stałych, w tym także minerałów, większe zastosowanie znajduje spektroskopia XPS ze względu na możliwość uzyskania informacji o stanie chemicznym pierwiastków (ich wiązaniach i wartościowości) i dokonania analizy jakościowej oraz ilościowej pierwiastków od Li aż do U.

Pewnym ograniczeniem metody XPS są problemy związane m.in. z efektem ładowania się próbki, uszkodzeniami radiacyjnymi lub tylko faktem, iż fotoelektrony emitowane są z bardzo małej głębokości 0.1-4 nm od powierzchni badanego materiału.

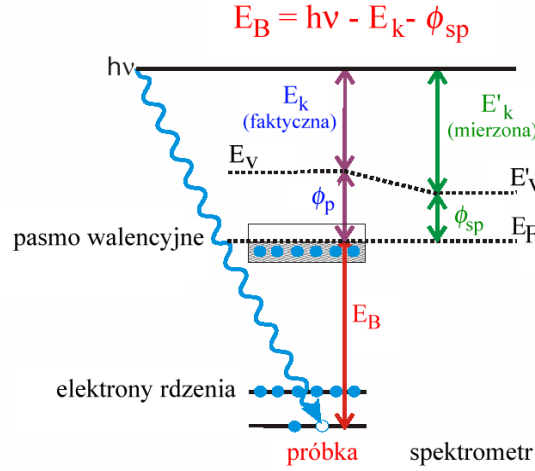
Podstawy teoretyczne

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS jest techniką wykorzystującą nieelastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich. Kwanty promieniowania linii $\text{MgK}\alpha$ lub $\text{AlK}\alpha$, emitowanych przez lampę rentgenowską, padając na próbkę wybijają elektrony z wewnętrznych powłok atomu (tzw. *poziomów rdzeniowych*). Wybite elektrony o energii kinetycznej E'_k opuszczają powierzchnię próbki, a towarzyszy temu pojawienie się

niestabilnej dziury w powłoce elektronowej atomu. Zgodnie z zależnością Einsteina, energię $h\nu$ kwantu promieniowania wzbudzającego można opisać równaniem 3.8.:

$$h\nu = E_B + E'_k \quad (3.8.)$$

gdzie E_B jest energią wiązania elektronu w rdzeniu atomowym na n -tej powłoce mierzoną względem poziomu próżni.



Rys. 3.4. Schemat poziomów energetycznych w próbce i spektrometrze. Poprzez ϕ_p oraz ϕ_{sp} oznaczono odpowiednio pracę wyjścia elektronu z próbki oraz ze spektrometru, E_v i E'_v to energie poziomu próżni, E_k i E'_k energie kinetyczne wybitych elektronów, E_B energia wiązania, podczas gdy E_F oznacza energię na poziomie Fermiego.

Pomiar energii kinetycznej E_k wybitych fotoelektronów umożliwia określenie energii wiązania elektronów na poszczególnych powłokach. Okazuje się także, że wielkości E'_k oraz E_k są różne (Rys. 3.4.), co wynika z różnic pracy wyjścia elektronu z próbki ϕ_p i z materiału, z którego zrobiony jest analizator spektrometru ϕ_{sp} . W spektrometrach elektronów, energia wiązania elektronów w materiale mierzona jest względem poziomu Fermiego materiału analizatora. Dodatkowo na skutek kontaktu elektrycznego, poziomy Fermiego materiału próbki oraz spektrometru wyrównują się, a energię kinetyczną wyemitowanego elektronu, w zależności od jego energii wiązania na odpowiedniej powłoce elektronowej atomu, można wyznaczyć z równania 3.9.:

$$E_B = h\nu - E_k - \phi_{sp} \quad (3.9.)$$

gdzie E_B oznacza energię wiązania elektronu znajdującego się na orbitalu atomowym w odniesieniu do poziomu Fermiego, $h\nu$ energię zaabsorbowanego fotonu, podczas gdy ϕ_{sp} to praca wyjścia spektrometru związana z energią wymaganą do przeniesienia elektronu z zerowego poziomu energii wiązania do spektrometru [17].

Należy podkreślić, że każdy pierwiastek ma specyficzne, charakterystyczne tylko dla niego widmo fotoemisyjne, a powierzchnia pod krzywą energii wiązania jest proporcjonalna do liczby atomów, które emitują elektrony przy tej energii wiązania. Stąd też, wartość pola powierzchni pod krzywą energii wiązania (pasma na widmie) pozwala w prosty sposób określić skład chemiczny powierzchni badanej próbki. Niestety podczas pomiarów składu chemicznego pojawiają się także pewne problemy związane z tym, że poziomy energetyczne elektronów rdzenia są ściśle związane ze stanem chemicznym atomu tj. różnicą w jego stopniu utlenienia, otoczeniu chemicznym czy też różnymi parametrami sieci krystalicznej. Oznacza to, że atom tego samego pierwiastka, w tym samym ciele stałym może dawać wkład do pasma poziomu rdzenia przy nieco różnych energiach wiązania.

Dublet elektronowy

Poziomy rdzeniowe odzwierciedlają się na widmie XPS w postaci pasm, które mają różne intensywności i szerokości. Przy czym poziomy związane z orbitalami s ($l=0$) obserwowane są w postaci pojedynczego pasma, podczas gdy w przypadku orbitali p , d , f ($l \neq 0$) pojawia się dublet elektronowy będący wynikiem sprzężenia spin-orbita i dwóch orientacji spinu względem orbitalnego momentu pędu. Uwzględnienie reguł Hunda umożliwia wyznaczenie energetycznej kolejności poziomów termu wynikającego z danej konfiguracji elektronowej. Wynika z tego między innymi, że przy niższej energii wiązania obserwuje się zawsze stan, który jest związany z więcej niż w połowie wypełnionymi orbitalami.

Efekt ładowania elektrostatycznego w izolatorach

W trakcie badań zjawiska fotoemisji dla minerałów, które w przeważającej większości należą do izolatorów o dużej przerwie energetycznej, zazwyczaj obserwuje się efekty ładowania elektrostatycznego powierzchni próbki. Wynika to z faktu, że powstający dodatni potencjał, spowodowany emisją fotoelektronów, nie jest przez tego typu materiał odpowiednio kompensowany. Efekt ten powoduje, że zmierzone w trakcie pomiaru wartości energii wiązania przesunięte są o kilka (promieniowanie niemonochromatyczne) lub kilkanaście eV (promieniowanie monochromatyczne) w kierunku niższych energii. Ponadto obserwuje się efekt poszerzania linii fotoemisyjnych, prowadzący do pogorszenia rozdzielczości energetycznej rejestrowanego widma. W konsekwencji określenie różnych

stanów utleniania danego pierwiastka, nawet przy zastosowaniu dekonwolucji linii fotoemisyjnej, staje się utrudnione.

Wykonując pomiary fotoemisyjne minerałów należy zatem zwrócić uwagę na kontrolę potencjału próbki i kompensowanie ładunku elektrycznego gromadzącego się na jej powierzchni [17]. Jednym ze sposobów radzenia sobie z tym problemem jest omywanie powierzchni próbki za pomocą strumienia elektronów o niskiej energii, pochodzących z dodatkowego źródła (tzw. flood-gun). Innymi sposobami pozwalającymi ograniczyć proces ładowania izolatora mogą być zabiegi związane z samą preparatyką próbki (rozmiarowo mniejsza i cieńsza), zastosowaniem metalowej siatki umieszczonej kilka mm nad próbką (tzw. charging screen method) lub też wprowadzeniem do komory gazu obojętnego o ciśnieniu około 10^{-5} Pa, w celu wytworzenia małego strumienia dodatnio naładowanych jonów [18].

Uszkodzenia radiacyjne

Podczas analizy materiału badawczego, skład powierzchni może ulegać zmianie pod wpływem padającego promieniowania rentgenowskiego bądź samej emisji fotoelektronów. Najczęstsze uszkodzenia próbki mogą być związane [19]:

- a) z tworzeniem defektów struktury (wakancje, dyslokacje),
- b) ze zmianą struktury krystalicznej w pobliżu powierzchni (zniszczenie uporządkowania struktury kryształu),
- c) ze zmianą topografii powierzchni (wzrost chropowatości powierzchni),
- d) z obniżaniem stopnia utlenienia pierwiastków,
- e) ze zrywaniem wiązań chemicznych,
- f) ze zmianą w składzie chemicznym próbki (**adsorpcja** zanieczyszczeń z próżni, **desorpcja** substancji lotnych z próbki, **segregacja** niektórych pierwiastków wewnątrz próbki z powodu lokalnego wzrostu temperatury spowodowanego oddziałującym promieniowaniem rentgenowskim).

3.6. Spektroskopia elektronowo-oscyłacyjna

Analizując oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego na cząsteczki, ich energię całkowitą wygodnie jest rozdzielić na składowe związane z energią elektronów, drgań oscylacyjnych, rotacji oraz oddziaływań międzycząsteczkowych. Podejście takie jest w pełni uzasadnione eksperymentalne i teoretyczne. Zmiany związane z poszczególnymi

składowymi energii rejestrowane są zwykle oddzielnie, a analiza wyników każdej składowej pozwala wyciągać szczegółowe wnioski dotyczące struktury wewnętrznej badanego materiału. Energię ruchu wewnętrznego cząsteczki należy przy tym rozumieć jako sumę wszystkich wspomnianych składowych, co przedstawia równanie 3.10.:

$$E_c = E_e + E_{osc} + E_r + W \quad | \quad (3.10.)$$

gdzie E_e oznacza energię elektronową, E_{osc} energię drgań oscylacyjnych, E_r energię rotacyjną, podczas gdy W to energia oddziaływań.

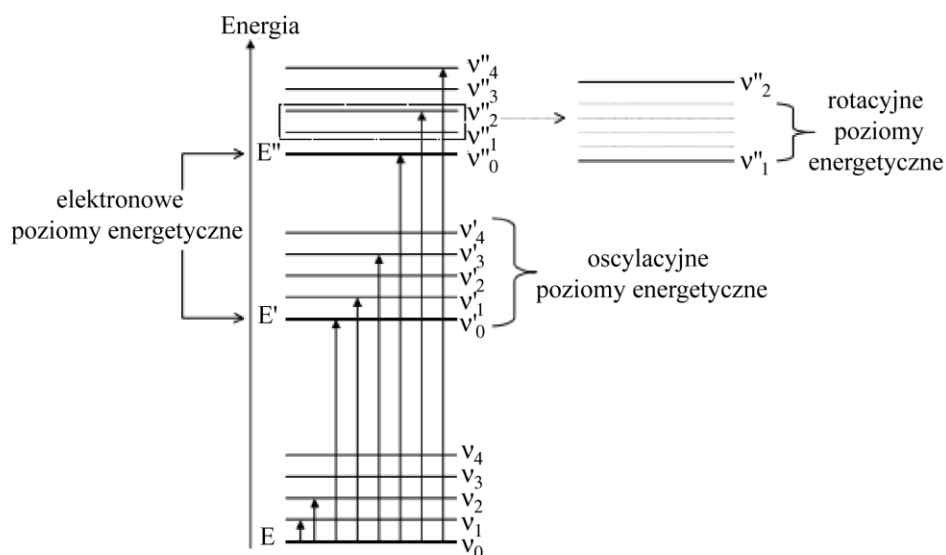
Należy tutaj podkreślić, że zgodnie z zasadą Borna-Oppenheimera ruchy jąder w trakcie drgań cząsteczek są tak powolne, że przy obliczaniu stanów elektronowych, jądra atomowe traktuje się jako nieruchome, rozmieszczone w pewnych ściśle określonych położeniach [21]. Przybliżenie to jest wystarczające, aby w pełni interpretować cechy widm molekularnych. Słuszne jest także założenie, w którym poszczególne składowe energii związane z wewnętrznymi stanami cząsteczki związane są relacją $E_e > E_{osc} > E_r$ [21]. Co więcej, każdemu poziomowi elektronowemu towarzyszy zespół poziomów oscylacyjnych i podobnie każdemu poziomowi oscylacyjnemu - pewien zespół poziomów rotacyjnych (Rys. 3.5.). Co istotne, różnice energii wzbudzeń dla poszczególnych składowych ruchów wewnętrznych cząsteczki są różne, co sprawia, że zachodzą w innych zakresach energii promieniowania elektromagnetycznego. Stąd też różnice poziomów obserwowane w poszczególnych rodzajach spektroskopii ($E'-E$), a tym samym energie kwantów promieniowania powodujących przejścia ($h\nu$) spełniają zależności opisywane równaniem 3.11.:

$$h\nu = E' - E = (E'_e - E_e) > (E'_{osc} - E_{osc}) > (E'_r - E_r) \quad | \quad (3.11.)$$

gdzie h oznacza stałą Plancka, ν częstość promieniowania, E' wzbudzony stan cząsteczki, podczas gdy E to podstawowy stan cząsteczki.

Wyrazem tych relacji jest fakt, że przejścia elektronowe obserwowane są przy absorpcji (lub emisji) promieniowania elektromagnetycznego z zakresu od rentgenowskiego do bliskiej podczerwieni, natomiast przejścia między poziomami wibracyjno-rotacyjnymi mogą być wzbudzane fotonami z zakresu środkowej podczerwieni. Z kolei różnice poziomów rotacyjnych pozwalają badać czyste przejścia rotacyjne przez wzbudzanie przy pomocy promieniowania mikrofalowego. Należy jednak pamiętać, że w rzeczywistości wszystkie stopnie swobody są ze sobą sprzężone poprzez

oddziaływania między cząstkami tworzącymi atomy i cząsteczki, co sprawia, że w przypadku zmiany stanu elektronowego cząsteczki zmianom ulegają jej stany oscylacyjne i rotacyjne, a przy zmianie stanu oscylacyjnego, tylko stany rotacyjne. Warto jednak podkreślić, że w ciałach stałych, a zatem także w minerałach, rotacje cząsteczek są zatrzymane lub ograniczone do libracji, a zatem dla nich, badania spektroskopowe ograniczają się zazwyczaj do analizy przejść elektronowych i oscylacji.



Rys. 3.5. Schemat poziomów energetycznych w cząsteczce uwzględniający elektronowe, oscylacyjne oraz rotacyjne stany cząsteczki.

3.7. Spektroskopia UV-Vis

Spektroskopia UV-Vis (ang. Ultrafiolet and Visible Light - UV-Vis) jest techniką, która bada elektronowe przejścia energetyczne zachodzące w wyniku absorpcji lub emisji promieniowania w zakresie od ultrafioletu (360-180 nm) aż do promieniowania widzialnego (780-360 nm) [22, 23]. Technika ta stosowana jest głównie w celu identyfikacji związków organicznych, badania związków kompleksowych tworzonych przy udziale metali przejściowych, a także określenia wpływu pola krystalicznego materiału na jego własności absorpcyjno-emisyjne. W badaniach mineralogicznych technika ta wykorzystywana jest dla wyjaśnienia pochodzenia barwy minerałów czy też w badaniach zjawisk związanych z ich fluorescencją.

Poważnym ograniczeniem pomiarów UV-Vis jest bardzo duża niejednoznaczność wyników eksperymentalnych, spowodowana m.in. dużą szerokością pasm i ich nakrywaniem się na widmach oraz niezwykle skomplikowaną interpretacją widm absorpcyjno-emisyjnych.

Podstawy teoretyczne umożliwiające interpretacje widm elektronowych cząsteczek oparte są o teorię orbitali molekularnych (ang. Molecular Orbitals - MO), która zakłada, że orbital cząsteczki powstaje w wyniku nakładania się walencyjnych orbitali atomowych i uwspólnienia elektronów sąsiednich atomów tworzących wiązanie. Pozwala to traktować funkcję falową elektronu w cząsteczce jako liniową kombinację funkcji falowych, co można przedstawić wykorzystując równanie 3.12.:

$$\Psi_{A-B} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad | \quad (3.12.)$$

gdzie stałe c_A i c_B dobrane są tak, by energia orbitalu molekularnego osiągała minimum, podczas gdy Ψ_A , Ψ_B to atomowe funkcje falowe elektronu.

Teorię MO najłatwiej rozważyć dla przypadku cząsteczki dwuatomowej, w której w wyniku nakładania się dwóch orbitali atomowych powstają dwa orbitale molekularne: **wiązący** oraz **antywiązący**. Orbital wiążący (z ładunkiem elektronów zlokalizowanym głównie na osi łączącej jądra atomów - tzw. orbital σ lub nad tą osią - tzw. orbital π) uczestniczy w tworzeniu wiązania między atomami, charakteryzując się niższą energią od wyjściowych orbitali atomowych, natomiast orbital antywiązący nie uczestniczy w tworzeniu wiązania chemicznego i posiada wyższą energię niż wyjściowe orbitale atomowe.

W przypadku struktur krystalicznych, w tym minerałów, analizie podlegają najczęściej wiążące orbitale typu σ powstające przy udziale orbitali atomowych s , p oraz orbitale typu π powstające poprzez boczne nakładanie się orbitali typu p , d

Wyniki obliczeń kwantowych i analizy danych doświadczalnych pokazują, że w strukturach wielu minerałów można wyróżnić grupy atomów związanych wiązaniami kowalencyjnymi, które można traktować jak oddzielne podjednostki. Przykładowo w wielu minerałach obecne są podjednostki zawierające tlen O i metal M . Mogą mieć one strukturę tetraedru $[MO_4]$ lub oktaedru $[MO_6]$, w której orbitale molekularne pomiędzy centralnym kationem metalu oraz atomami tlenu mogą być kombinacjami orbitali atomowych typu $s - p$, $p - p$ lub $d - p$. W przypadku tego typu jednostek strukturalnych dochodzi do degeneracji orbitali atomowych metalu i powstania poziomów elektronowych t_{2g} , e_g [24]. W wielu przypadkach jednak na skutek wpływu pola krystalicznego wszystkich atomów tworzących strukturę wewnętrzną minerału, poziomy elektronowe ulegają dalszemu skomplikowaniu przejawiającemu się częściowym zanikiem degeneracji i utworzeniem szeregu poziomów m.in. $6t_2$, $6a_1$, $5t_2$, $1t_1$, $1e$, $4t_2$, $5a_1$, $3t_2$, $4a_1$.

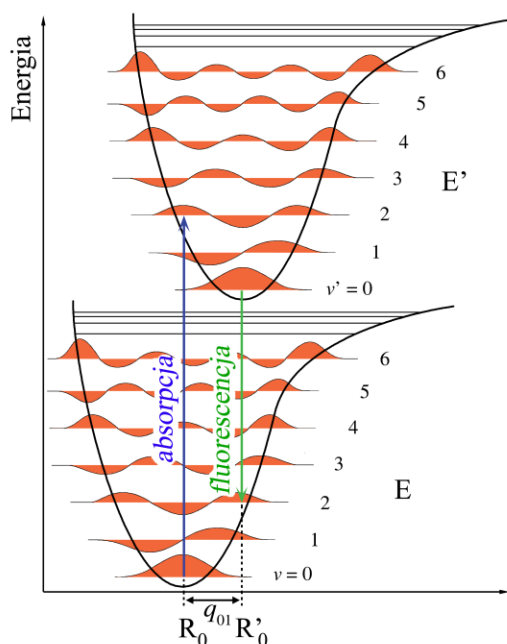
W strukturach krystalicznych minerałów oprócz orbitali wiążących i antywiążących wyróżnia się także **orbitale niewiążące**, charakteryzujące się niezmienną energią w stosunku do wyjściowych orbitali atomowych.

3.8. Spektroskopia fluorescencyjna w zakresie UV-Vis [25, 26, 27, 28, 29]

Absorpcja promieniowania i sposoby jego emisji

Pełny opis przejść elektronowych (absorpcji i emisji) w cząsteczkach wymaga uwzględnienia w rozważaniach roli poziomów oscylacyjnych jak również zasady Francka-Condon, która określa warunki w jakich przejścia takie zachodzą [25, 26, 27, 28, 29, 30]. Schemat poziomów cząsteczki przedstawia rysunek 3.6. W stanie podstawowym cząsteczki elektrony zajmują najniższe dostępne poziomy energetyczne, a orbitale obsadzone są przez sparowane elektrony, co sprawia, że całkowity spin elektronów wynosi zero ($S=0$). Należy przy tym pamiętać, iż w temperaturze pokojowej większość cząsteczek znajduje się na najniższym, podstawowym poziomie oscylacyjnym. Absorbując promieniowanie, elektron może przejść na niezapełniony orbital o wyższej energii, co zwiększa energię całkowitą cząsteczki. Przechodząc na wyższy poziom elektron nie zmienia swojego spinu (całkowity spin $S=0$). Zgodnie z zasadą Francka-Condon proces wzbudzenia trwa znacznie krócej niż wynoszą okresy drgań cząsteczki, co sprawia, że w trakcie jego trwania, położenia jąder nie ulegają zmianie (tzw. przejście pionowe). Z tego powodu w stanie wzbudzonym cząsteczka zazwyczaj nie osiąga najniższego poziomu oscylacyjnego, lecz znajduje się w którymś ze wzbudzonych stanów. Powoduje to, że powrót elektronu do podstawowego stanu elektronowego jest utrudniony, a molekuła przez pewien czas pozostaje w stanie wzbudzonym. W tym czasie oddaje w sposób bezpromienisty nadmiar energii oscylacyjnej przechodząc do zerowego poziomu oscylacyjnego na wzbudzonym poziomie elektronowym. Dopiero z tego poziomu wraca do podstawowego poziomu elektronowego w sposób promienisty, przy czym może się zatrzymać na różnych poziomach oscylacyjnych podstawowego poziomu elektronowego. W efekcie kwant wypromieniowany ma niższą energię (jest przesunięty na skali w stronę barwy czerwonej) niż wzbudzający, co jest podstawową cechą fluorescencji. W tak przebiegającym procesie nie dochodzi do zmiany spinu elektronu ($\Delta S=0$), a przejścia mają charakter singlet - singlet lub triplet - triplet.

Cząsteczka może powracać do stanu podstawowego także na skutek zjawiska fosforescencji. W tym przypadku przebywając na najniższym poziomie oscylacyjnym elektronowego singletowego stanu wzbudzonego cząsteczka może przejść do nieco niżej położonego stanu tripletowego. Zachodzi to bezpromieniście w wyniku zderzeń i przy udziale sprzężenia spin-orbita. Powrót do singletowego stanu podstawowego jest jednak wówczas znacznie utrudniony, gdyż wymaga zmiany spinu. Z tych powodów cząsteczka przebywa znacznie dłużej we wzbudzonym stanie tripletowym niż w stanie wzbudzonym singletowym, co jest jedną z cech fosforescencji.



Rys. 3.6. Schemat poziomów energetycznych wg Francka - Condon. Studnie potencjału pokazują przejścia pomiędzy $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 2$ związane z absorpcją oraz $\nu' = 0 \rightarrow \nu = 2$ z fluorescencją. E oznacza elektronowy stan podstawowy, E' elektronowy stan wzbudzony, R_0 odległość między jądrami w stanie podstawowym, podczas gdy R'_0 to odległość między jądrami w stanie wzbudzonym.

Istotnym parametrem charakteryzującym procesy luminescencji jest tzw. przesunięcie Stokesa, będące różnicą długości fali wzbudzającej i emitowanej. O jego wartości w głównej mierze decyduje różnica położenia minimum potencjału stanu podstawowego i wzbudzonego opisywana równaniem 3.13.:

$$q_{01} = R_0 - R'_0 \quad (3.13.)$$

gdzie R_0 oznacza odległość między jądrami w stanie podstawowym, podczas gdy R'_0 to odległość między jądrami w stanie wzbudzonym.

Można zauważyć, że im wartości q_{01} są wyższe, tym większe staje się przesunięcie Stokesa. Wpływa to na poszerzenie pasm optycznych, co można wyrazić za pomocą równania 3.14.:

$$\Delta S_s = 2 \sin \theta \cdot (q_{01})^2 \quad | \quad (3.14.)$$

gdzie ΔS_s oznacza stałą sprzężenia Huang-Rhys, podczas gdy $\sin \theta$ związany jest z przestrzenią pomiędzy poziomami elektronowymi w cząsteczce.

Warto zauważyć, że niewielka siła sprzężenia pomiędzy elektronem, a siecią krystaliczną badanego materiału ($\Delta S_s < 1$) powoduje pojawienie się efektu słabego sprzężenia, wpływając na słabe własności emisyjne układu. Obecność pasm emisyjnych w szerokim zakresie emisji wynika z kolei z modelu silnego sprzężenia pomiędzy elektronami, a siecią krystaliczną ($\Delta S_s > 5$). Stąd też badania oparte na analizie wartości q_{01} oraz ΔS_s stanowią jedną z głównych metod pozwalających określić własności emisyjne danej struktury krystalicznej.

Mechanizmy odpowiedzialne za pochodzenie barwy w minerałach

Barwę materiału należy traktować jako sumę długości fal, które odbijają się albo przechodzą przez badany obiekt. Inaczej mówiąc barwa jest spowodowana oddziaływaniem fali światła z elektronami atomów tworzących obiekt oraz wynikiem zjawisk fizycznych powodujących, że niektóre zakresy fal będą pochłaniane lub interferencyjnie osłabiane, a inne wzmacniane przez matrycę minerału [31]. W literaturze opisuje się 15 mechanizmów, które mogą być odpowiedzialne za powstawanie barwy w minerałach [31, 32, 33]. Do najważniejszych z nich zalicza się:

- obecność pierwiastków z grupy ziem rzadkich (Eu, Ce, Sr, Tb) lub zanieczyszczenia innymi pierwiastkami (Cu, Ni, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ti), które powodują, że elektrony uzyskują odpowiednią energię do wzbudzenia na wyższe poziomy elektronowe,
- międzywalencyjne przeniesienie ładunku w wyniku, którego elektron walencyjny z jednego atomu zostaje przeniesiony do struktury innego pierwiastka,
- centra barwne (tzw. *F-centra*) tworzone są, gdy dochodzi do utlenienia się atomów lub ich usunięcia ze struktury minerału. W większości przypadków powstałą dziurę próbuje zająć elektron, który pochodzi z sąsiedniego atomu powodując, że niesparowany elektron ma możliwość pochłonięcia energii światła [33].

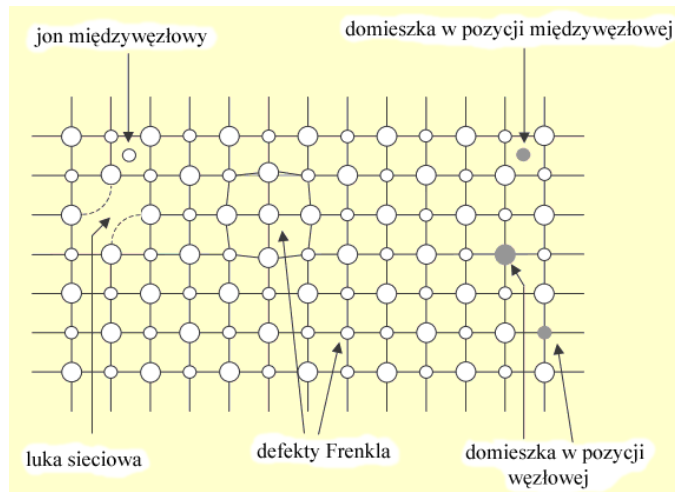
- „barwna” przerwa energetyczna spowodowana występowaniem przerwy energetycznej pomiędzy pasmem przewodnictwa i walencyjnym w strukturze elektronowej atomu. W przypadku izolatorów przerwa energetyczna obejmuje wszystkie długości fal światła w zakresie widzialnym, podczas gdy dla półprzewodników przerwa energetyczna obejmuje tylko część energii związaną ze światłem widzialnym. W efekcie minerały będące izolatorami będą białe lub jasne, podczas gdy minerały o cechach półprzewodnikowych będą zabarwione [33].

Mechanizmy odpowiedzialne za pochodzenie fluorescencji

Większość minerałów nie wykazuje efektu fluorescencji, podczas gdy inne w zależności od różnych własności strukturalnych i zmian chemicznych mogą wykazywać ten efekt nawet przy wzbudzeniu światłem z zakresu światła widzialnego. Do najważniejszych czynników powodujących naturalną fluorescencję w minerałach zalicza się:

- obecność grup uranilowych $(\text{UO}_2)^{2+}$ (żółto-zielona fluorescencja), wolframianowych $(\text{WO}_4)^{2-}$ (niebieska fluorescencja); molibdenianowych $(\text{MoO}_4)^{2-}$ (jasno-żółta fluorescencja),
- obecność aktywatorów tj. U^{2+} (zielona fluorescencja), Eu^{2+} (niebieska fluorescencja), Cr^{3+} (czerwona fluorescencja), S^{2-} (żółta fluorescencja) wprowadzających do struktury elektronowej minerału dodatkowe poziomy energetyczne, które ułatwiają zachodzenie efektu fluorescencji. W momencie, kiedy koncentracja pierwiastka będącego aktywatorem jest wyższa niż 2% wtedy dochodzi do wygaszenia fluorescencji na skutek emisji światła przez jedne atomy oraz absorpcji przez inne.
- obecność ko-aktywatorów tj. Pb^{2+} i Mn^{2+} (czerwona lub pomarańczowa fluorescencja) stanowiących dodatkowy pierwiastek, który może zaabsorbować promieniowanie UV-Vis i przetransferować zaabsorbowaną energię to jonów aktywatora,
- pułapki elektronowe, czyli strefy w obrębie minerału koncentrujące lokalnie ujemny ładunek elektryczny. Powstają w wyniku niewłaściwych podstawień jonowych w trakcie wzrostu kryształu. Pułapki elektronowe związane są z domieszką pierwiastka trójwartościowego podstawiającego w strukturze atom dwuwartościowy powodując pojawienie się nadmiaru ładunku, który będzie działał jako tymczasowy magnes elektronów,
- defekty punktowe (Rys. 3.7.), wśród których wyróżnia się defekty Frenkel’a (jony występują w nieprawidłowych pozycjach w strukturze krystalicznej), Schottky’ego

(związane z wakancjami z powodu braku jonu w określonej pozycji w strukturze), międzywęzłowe (wtrącenia innych obcych jonów w sieci krystalicznej). Obecność defektów punktowych w strukturze minerałów często powoduje występowanie barw światła dziennego w minerałach, które byłyby normalnie bezbarwne lub białe.



Rys. 3.7. Schematyczne przedstawienie defektów punktowych pojawiających się w strukturze krystalicznej minerałów.

3.9. Spektroskopia oscylacyjna

Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni (ang. Infrared Spectroscopy - IR) jest techniką polegającą na selektywnym pochłanianiu promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczkę wynikającą ze wzbudzeń stanów vibracyjno-rotacyjnych. W ciałach stałych ze względu na silne oddziaływania międzycząsteczkowe obserwuje się zatrzymanie rotacji, co powoduje, że pochłanianiu promieniowania towarzyszą zmiany tylko energii oscylacyjnej cząsteczek [34]. Z punktu widzenia fazy skondensowanej, w tym badań mineralogicznych, największe znaczenie odgrywa region środkowej podczerwieni obejmujący zakres $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, który umożliwia analizę drgań rozciągających i deformacyjnych w obrębie podstawowych podjednostek strukturalnych tworzących strukturę wewnętrzną kryształu [35]. Technika ta dostarcza m.in. wielu informacji pozwalając określić symetrię położenia danej podjednostki budującej strukturę wewnętrzną ciała krystalicznego. Spektroskopia w podczerwieni jest także jedną z niewielu technik eksperymentalnych umożliwiających stwierdzenie obecności grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody w strukturze, a także pozwalającą opisywać wiązania wodorowe tworzące się przy udziale wspomnianych grup.

Pewnym ograniczeniem techniki są trudności interpretacyjne wynikające z przypisania poszczególnych pasm odpowiednim drganiom atomów w strukturze, oraz złożoność widm zawierających wiele blisko leżących pasm, niekiedy o znacznej szerokości.

Z teoretycznego punktu widzenia drgania własne cząsteczek i kryształów mogą być, co do częstotliwości i kształtu, opisywane w ujęciu mechaniki klasycznej jako drgania makroskopowych kulek (atomów) połączonych przez harmoniczne, sprężyste oddziaływania. W najprostrzym ujęciu ruch drgający opisywany może być przy pomocy modelu oscylatora harmonicznego rozpatrywanego jako układ dwóch mas (atomów) drgających wokół środka masy takiego układu (Rys. 3.9. - zielona krzywa). Częstość drgań własnych takiego oscylatora [36] opisywana jest równaniem 3.15.:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (3.15.)$$

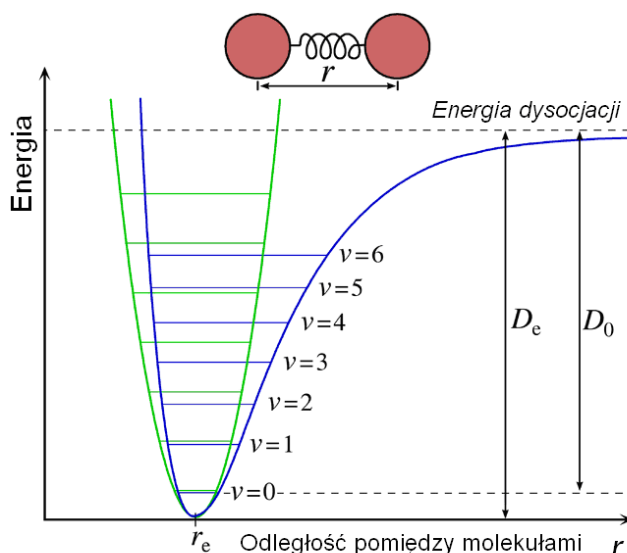
gdzie f oznacza stałą siłową będącą miarą siły wiązania, podczas gdy μ to masa zredukowana równa iloczynowi mas atomów podzielona przez ich sumę.

Cząsteczki są jednak układami kwantowymi, a pełne ujęcie ich ruchu wymaga podejścia kwantowo-mechanicznego. Rozwiązanie równania Schrödingera prowadzi do wniosku, że energia oscylatora harmonicznego jest kwantowana, co opisuje równanie 3.16.:

$$E_{osc} = h \nu_{osc} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.16.)$$

gdzie ν oznacza oscylacyjną liczbą kwantową, która może przyjmować wartości $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$, podczas gdy ν_{osc} to częstość drgań własnych oscylatora opisana równaniem 3.15.

Oddziaływanie promieniowania podczerwonego z oscylującymi cząsteczkami prowadzi do ich wzbudzenia na wyższe poziomy oscylacyjne tylko wtedy, gdy spełnione są pewne reguły wyboru wynikające z symetrii samych cząsteczek oraz symetrii drgań. Ponadto energia fotonu, która może zostać zaabsorbowana przez cząsteczkę musi odpowiadać różnicy jej poziomów energetycznych. Obliczenia pokazują, że dla oscylatora harmonicznego dozwolone są tylko przejścia między sąsiednimi poziomami, dla których $\Delta \nu = \pm 1$.



Rys. 3.8. Energia potencjalna oscylatora harmonicznego (zielona krzywa) oraz anharmonicznego (fioletowa krzywa). Poprzez r_e oznaczono odległość pomiędzy atomami w położeniu równowagi, D_e oznacza energię wiązania, podczas gdy D_0 to energia dysocjacji.

W rzeczywistości model oscylatora harmonicznego jest tylko przybliżeniem, które stosunkowo dobrze pozwala opisać tylko pasma związane z przejściami podstawowymi $0 \rightarrow 1$, przejawiającymi się na widmach jako pasma o najwyższej intensywności. Obecność większości pasm o niższej intensywności oraz o częstościach zbliżonych do wielokrotności częstości pasma podstawowego wymaga użycia modelu oscylatora anharmonicznego (Rys. 3.9. – fioletowa krzywa), w którym siła przeciwdziałająca odkształceniu wiązania nie jest proporcjonalna do wartości tego odkształcenia. W takim przypadku energia potencjalna związana z wychyleniem ze stanu równowagi nie jest parabolą, lecz znacznie lepiej opisuje ją krzywa Morse’a. W modelu anharmonicznym energię oscylacji można wyrazić przy pomocy równania 3.17.:

$$E_{osc.anh} = h\nu_{0osc} \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3.17.)$$

gdzie x_e oznacza współczynnik anharmoniczności opisujący stopień odstępstwa oscylatora od modelu harmonicznego, podczas gdy ν_{0osc} to częstość oscylacji na poziomie podstawowym.

Wynika stąd, że odległości pomiędzy dowolnymi sąsiadującymi ze sobą poziomami energetycznymi są zmienne i maleją wraz ze wzrostem liczby kwantowej, zależnie od współczynnika anharmoniczności. Okazuje się również, że zmieniają się reguły wyboru

i dozwolone stają się przejścia, dla których oscylacyjna liczba kwantowa zmienia się $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$.

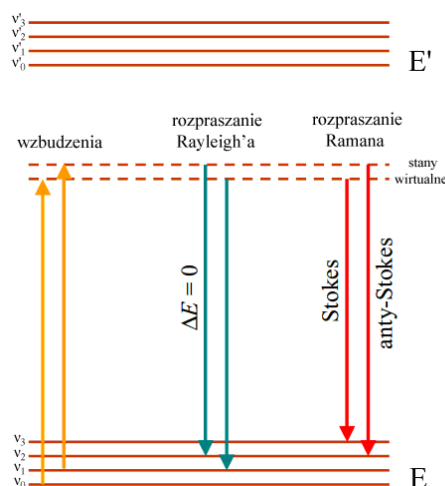
Natężenie pasm absorpcyjnych obserwowanych na widmie w podczerwieni jest proporcjonalne do kwadratu zmiany momentu dipolowego wywołanego drganiem [37]. Z tych powodów drganiom wiązań silnie spolaryzowanych odpowiadają zazwyczaj silne pasma absorpcyjne, podczas gdy pasma o niewielkiej intensywności związane będą z drganiami wiązań niespolaryzowanych. Pasma związane z antysymetrycznymi drganiami walencyjnymi charakteryzują się z kolei znacznie wyższym natężeniem niż pasma odpowiadające drganiom symetrycznym.

Spektroskopia rozproszenia Ramana

Spektroskopia rozproszenia Ramana (ang. Raman Scattering Spectroscopy - RS) jest techniką spektroskopową opartą na efekcie nieelastycznego rozpraszania energii światła [38, 39] z zakresu od nadfioletu do bliskiej podczerwieni [21, 40]. Technika ta należy do podstawowych metod badawczych wykorzystywanych w mineralogii, gdyż nie tylko umożliwia identyfikacje minerałów, ale również dostarcza informacji strukturalnych m.in. pozwala określić symetrię położenia danej podjednostki strukturalnej budującej strukturę wewnętrzną ciała krystalicznego. Dostarcza także wielu informacji na temat koordynacji i sposobu wiązania atomów jak również służy do analizy grup ilorazowych oraz przestrzennych. Podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, umożliwia także charakterystykę wiązań wodorowych.

Istotnym problemem w stosowaniu tej metody jest zjawisko fluorescencji uniemożliwiające wykonywanie badań eksperymentalnych w przypadku niektórych próbek. Wynika on ze wzbudzenia przejść elektronowych przez linię laserową.

Zjawisko rozproszenia Ramana powstaje na skutek wymiany energii między cząsteczką i fotonem przy ich niesprężystym zderzeniu, podczas którego nie dochodzi do absorpcji promieniowania, ale do zmiany jego częstości. Cząsteczki w wyniku przejścia ze stanu podstawowego na wyższe poziomy energetyczne mogą powracać na poziom podstawowy poprzez emisję światła rozproszonego w procesie elastycznym (rozpraszanie Rayleigh'a) lub relaksować na poziomy energetyczne różne od stanu podstawowego w procesie nieelastycznym (rozpraszanie Ramana) (Rys. 3.10.).



Rys. 3.9. Schemat przejść energetycznych w rozpraszaniu Ramana. Poprzez E oraz E' oznaczono poziomy elektronowe, podczas gdy ν_i to kolejne poziomy oscylacyjne.

W ujęciu klasycznym zmienne pole elektryczne o natężeniu $E_0 \cdot \cos(\nu_0 t)$ wywołuje zmiany polaryzowalności $\alpha(t)$ molekuly. Drgająca częstotliwością drgań własnych ν_q cząsteczka stanowi dipol, który wypromieniowuje falę elektromagnetyczną o takiej samej częstotliwości ν_0 , co częstotliwość fali wzbudzającej (gdy drgania dipola nie są modulowane przez drgania cząsteczki z częstotliwością ν_q) lub o częstotliwości $\nu_0 \pm \nu_q$ (gdy drgania dipola są modulowane przez drgania cząsteczki z częstotliwością ν_q). W przypadku, gdy częstotliwość promieniowania padającego i rozproszonego są takie same - równe ν_0 , wtedy mamy do czynienia z rozpraszaniem Rayleigh'a. Jeżeli jednak częstotliwość promieniowania rozproszonego jest mniejsza ($\nu_0 - \nu_q$) lub większa ($\nu_0 + \nu_q$) od częstotliwości promieniowania padającego, to wtedy mamy do czynienia z nieelastycznym rozpraszaniem Ramana. Promieniowanie rozproszone o częstotliwości ($\nu_0 - \nu_q$) nazywane jest stokesowskim rozpraszaniem Ramana, podczas gdy promieniowanie o częstotliwości ($\nu_0 + \nu_q$) reprezentuje anty-stokesowskie rozpraszanie Ramana.

W ogólności natężenie linii ramanowskich jest proporcjonalne do kwadratu pochodnej polaryzowalności cząsteczki po współrzędnej normalnej drgania, wyznaczonej w minimum energii potencjalnej $(\delta\alpha/\delta q)_{q=0}$ [37]. W realnym eksperymencie rozpatrując wkład pochodzący od rozpraszania Stokesa oraz uwzględniając całkowitą moc emitowaną przez indukowany moment dipolowy, intensywność linii obserwowanych na widmie rozproszenia Ramana [41, 42] należy opisywać przy pomocy równania 3.18.:

$$I_{Stokes} \propto I_0 \cdot |\alpha'|^2 \cdot (\nu_0 - \nu_q)^4 \quad (3.18.)$$

gdzie α' oznacza pochodną polaryzowalności cząsteczki, q współrzędną drgania normalnego, ν_0, ν_q częstości drgania, podczas gdy I_0 to natężenie fali wbudzącej.

Jeżeli chodzi o intensywność pasm na widmie ramanowskim, to w odróżnieniu od widm absorpcji w podczerwieni, drganiom wiązań silnie spolaryzowanych odpowiadają słabe natężenia linii ramanowskich, podczas gdy drganiom wiązań niespolaryzowanych odpowiadają pasma o dużej intensywności. Dodatkowo wzrost mocy, jak również częstości lasera będą prowadziły do wzrostu intensywności pasm obserwowanych w realnym eksperymencie (wynika to wprost z wzoru 3.18).

Inny charakter wzbudzeń przejść oscylacyjnych w eksperymencie ramanowskim oraz przy użyciu promieniowania podczerwonego sprawia, że różne są intensywności pasm tych samych drgań rejestrowane na widmach RS i IR. Istotną rolę odgrywa tu symetria samej cząsteczki i symetria samego drgania [43]. Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej prawdopodobieństwo przejścia z kwantowego stanu oscylacyjnego ν do stanu ν' można przedstawić za pomocą równania 3.19.:

$$I = \int \psi_{\nu'}^* A \psi_{\nu} d\tau \quad (3.19.)$$

gdzie $\psi_{\nu'}^*$ oznacza funkcję falową sprzężoną z funkcją ψ_{ν} stanu ν , $\psi_{\nu'}$ funkcję falową stanu ν' , podczas gdy A to dowolna składowa momentu dipolowego lub tensora polaryzowalności względem ustalonych osi cząsteczki.

Przejście między dwoma stanami jest dozwolone, jeżeli co najmniej jedna z całek zawierających składowe momentu przejścia jest różna od zera. W ogólności całka ta jest niezerowa (przejście staje się dozwolone), jeśli cała funkcja podcałkowa jest całkowicie symetryczna tzn. jest niezmiennicza względem przekształceń symetrii. Zakładając, że przy wzbudzeniu stan wyjściowy ψ_{ν} jest pełnosymetrycznym stanem podstawowym, oznacza to, że iloczyn $A \psi_{\nu'}$ musi należeć do nieprzewiedlnej reprezentacji symetrycznej. Będzie to zachodzić, gdy funkcja falowa stanu wzbudzonego $\psi_{\nu'}$ transformuje się zgodnie z tą samą reprezentacją, co składowe dipolowych momentów przejścia. Jak wykazano, dla podczerwieni składowe momentów dipolowych transformują się jak współrzędne kartezjańskie x, y, z , a w zjawisku Ramana - jak iloczyny tych współrzędnych: x^2, xy, \dots, z^2 . Własności transformacyjne współrzędnych i ich iloczynów są z reguły podawane w tabelach charakterów reprezentacji nieprzewiedlnych. Należy także podkreślić, że

wpływ statycznego pola krystalicznego oraz wzajemne oddziaływania międzycząsteczkowe prowadzą do obniżenia pierwotnej własnej symetrii cząsteczki. Stąd też w realnym eksperymencie obserwowane są dodatkowe drgania, których nie przewidują założenia teoretyczne oparte na obliczeniach reprezentacji nieprzywiedlnych wyznaczonych dla swobodnych cząsteczek [44].

Drgania normalne, symetria drgań normalnych

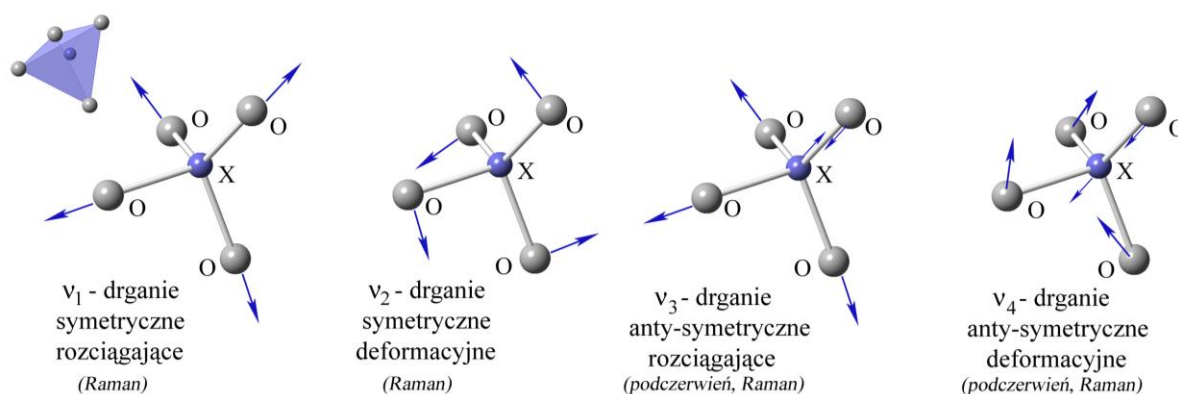
Jak już wcześniej wspomniano opis ruchu oscylacyjnego cząsteczek opiera się na klasycznym modelu układu oscylatorów harmoniczych oraz $3N$ (zespół N punktów materialnych) różniczkowych równań ruchu. Rozwiązanie układu równań prowadzi do wyznaczenia częstości drgań normalnych cząsteczki i względnych amplitud wychyleń atomów z położenia równowagi. W ramach $3N$ rozwiązań równań ruchu występuje 6 (lub 5 w cząsteczkach liniowych) takich, których częstości są równe zeru. Rozwiązania te opisują trzy ruchy translacyjne oraz trzy (lub dwa dla cząsteczek liniowych) ruchy rotacyjne cząsteczki jako całości. Drgania normalne charakteryzują się tym, że atomy poruszają się jednocześnie z tą samą częstotliwością i zgodnie w fazie (atomy przechodzą w tym samym momencie przez położenie równowagi i punkty maksymalnych wychyleń). W tym czasie nie zmieniają położenia środka masy cząsteczki oraz nie powodują jej obrotu i ruchu postępowego [45, 46]. Dowolne drganie własne cząsteczki można zatem opisać w postaci liniowej kombinacji poszczególnych drgań normalnych, a złożony ruch oscylacyjny cząsteczki będzie kombinacją $3N - 6$ ($3N - 5$) drgań normalnych [47].

Symetria cząsteczki przejawia się także w symetrii jej drgań normalnych. Ważny jest tutaj sposób transformacji współrzędnych normalnych przez odpowiednie przekształcenia grupy symetrii cząsteczki. Każde drganie normalne przynależy do pewnej reprezentacji nieprzywiedlnej danej grupy symetrii. Stąd też analiza widma oscylacyjnego opiera się na wyznaczeniu liczby drgań normalnych i ich przynależności do określonego typu symetrii. Ze względu jednak na obecność drgań translacyjnych oraz rotacyjnych, określanie rzeczywistej liczby właściwych współrzędnych oscylacyjnych możliwe jest tylko wtedy, jeżeli współrzędne translacyjne oraz rotacyjne zostaną wyłączone z rozważań teoretycznych.

Typy drgań występujące w strukturach krystalicznych

Drgania atomów (cząsteczek) w kryształach, wokół ich położeń równowagi, mają charakter kolektywny obejmujący całą strukturę i można je traktować jak fale rozchodzące się w kryształach (dla niskich częstości opisuje się je nawet jak fale w ciągłym ośrodku sprężystym). Drgania takie nazywane są sieciowymi (ang. lattice mode) lub fononami i w kryształach atomowych oraz jonowych, tylko z nimi mamy do czynienia. Drgania sieciowe obserwowane są z reguły przy niskich liczbach falowych, poniżej 400 cm^{-1} . Związane są one z ruchami podjednostek strukturalnych jako całości i obejmują całą sieć krystaliczną. Spektroskopia oscylacyjna umożliwia badania tylko optycznych drgań sieciowych, to jest takich, które mogą być wzbudzone przez fale elektromagnetyczne [48, 49]. W kryształach molekularnych drganiom sieciowym towarzyszą wewnętrzne drgania (ang. internal mode) molekuł, które tworzą kryształ. Mają one z reguły wyższe częstości niż drgania sieciowe, gdyż są zdeterminowane przez silne wiązania kowalencyjne powstające między atomami cząsteczki. Z kolei słabsze oddziaływania międzymolekularne decydują o stałych siłowych drgań sieci, w której węzłach znajdują się całe cząsteczki. Drgania atomów tworzących cząsteczkę możemy zatem potraktować jako ich drgania wewnętrzne, natomiast oscylacyjny ruch zespołów całych cząsteczek tworzących sieć, jako typowe fonony. Jak już wspomniano drgania wewnętrzne charakteryzują się wyższymi częstotliwościami niż drgania sieciowe i zazwyczaj obejmują zakres liczb falowych powyżej 400 cm^{-1} .

Większość minerałów to kryształy atomowe i jonowe, co sprawia iż powinniśmy w ich przypadku mówić tylko o drganiach sieciowych. Niekiedy jednak w tego typu materiałach można wskazać podjednostki strukturalne, których atomy są silniej związane ze sobą niż z atomami otoczenia. Stąd też, tego typu podjednostki należy traktować jak molekuly w kryształach molekularnych i mówić zarówno o ich drganiach wewnętrznych jak i sieciowych. Przykładem drgań wewnętrznych w minerałach mogą być drgania występujące w obrębie tlenowych podjednostek tetraedrycznych $[\text{XO}_4]$ lub oktaedrycznych $[\text{XO}_6]$ zawierających kation metalu X w pozycji centralnej. Wśród drgań normalnych tych struktur możemy wyróżnić drgania rozciągające wiązania pomiędzy atomami X-O oraz drgania zginające/deformacyjne, w trakcie których zmieniają się kąty O-X-O lub X-O-X (Rys. 3.11.).



Rys. 3.10. Oscylacyjne drgania wewnętrzne oparte na modelu tetraedru $[XO_4]$ [50].

Oddziaływania między różnymi podjednostkami często komplikują ten obraz. Z tego też powodu trudno jest niekiedy przypisać poszczególnym pasmom widocznym na widmie, odpowiednie drgania związane tylko z jedną jednostką strukturalną i zazwyczaj konieczne staje się rozpatrywanie wszystkich drgań wspólnie. Co więcej, duży wpływ na drgania wewnętrzne mają podstawienia izotopowe atomu stanowiącego centralną pozycję w rozpatrywanym poliedrze. Wzrost masy atomowej pierwiastka będzie prowadził do obniżenia obserwowanej częstości drgań. Wpływ na przesunięcie pasma w kierunku wyższych lub niższych liczb falowych ma także walencyjność kationu, liczba koordynacyjna czy wzajemne odległości pomiędzy atomami [51].

Analiza wiązań wodorowych w trukturach minerałów

W trakcie badań eksperymentalnych minerałów zawierających w swojej strukturze grupy hydroksylowe lub cząsteczki wody, ważnym i trudnym problemem interpretacyjnym staje się charakterystyka i opis ułożenia protonów wewnątrz ich struktury krystalicznej. Niestety mała gęstość elektronowa w pobliżu protonu atomów wodoru sprawia, że nie jest możliwe bezpośrednie wyznaczenie ich położenia w oparciu o badania rentgenograficzne. Pomocne w tym względzie okazują się dane doświadczalne pozyskane technikami spektroskopii wibracyjnej i rozważania teoretyczne dotyczące wiązań wodorowych. Umożliwiają one wyznaczenie relacji między położeniem pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązania OH, a odległościami atomów tlenu, $O \dots O$, będących akceptorem i donorem w wiązaniu wodorowym [52, 53, 54, 55, 56]. Parametry te powiązane zostały prostą zależnością funkcyjną opisywaną w postaci równania 3.20.:

$$\nu_1 = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp((-d_{O \dots O})/0.1321) \text{ cm}^{-1} \quad (3.20.)$$

gdzie $d_{O...O}$ oznacza odległości między atomami tlenu odpowiedzialnymi za powstanie wiązania wodorowego [57].

Zależność opracowana przez *Libovitz et al.* pozwala przewidzieć położenie pasm na widmie podczerwieni oraz rozproszenia Ramana w oparciu o odległości donor-akceptor w przypadku obecności w strukturze minerału wiązania OH-...-O [57]. W ten sposób można pokazać, że silne wiązania wodorowe mogą zostać utworzone tylko, jeżeli odległość O-H...O nie przekracza $<2.60 \text{ \AA}$, podczas gdy słabe wiązania wodorowe na widmach eksperymentalnych będą obserwowane w przypadku gdy odległości OH-...-O $<3.10 \text{ \AA}$.

3.9. Literatura

- [1] Reimer L., Drescher H., „*Secondary electron emission of 10 - 100 keV electrons from transparent films of Al and Au*”, Journal of Physics D: Applied Physics, 10, 805-815, 1977,
- [2] Rösler M., Brauer W., „*Theory of secondary electron emission*”, Physica status solidi (b), 104, 161, 1981,
- [3] Kanaya K., Kawakatsu H., „*Secondary electron emission due to plasmons and backscattered electrons*”, Journal of Physics D: Applied Physics, 5, 1727-1742, 1972,
- [4] Kanaya K., Ono S., „*Consistent theory of electron scattering with atoms in electron microscopes*”, Journal of Physics D: Applied Physics, 9, 161-174, 1976,
- [5] Praca zbiorowa pod redakcją A. Szummera, „*Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1994,
- [6] Clegg W., Blake A. J., Gould R. O., Maint P., „*Crystal structure analysis. Principles and Practice*”, Oxford University Press, 2001,
- [7] Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A. L., Schneider T. R., Sawaya M., „*Crystal structure refinement*”, Oxford University Press, 2005,
- [8] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Fiori D. C., Lifshin E., „*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*”, Plenum Press, New York, 1981,
- [9] Reed S. J. B., „*Electron Microprobe Analysis*”, Cambridge University Press, 1993,
- [10] Reed S. J. B., „*Electron Microprobe Microanalysis*” In Potts P. J., Bowles J. F., Reed S. J. B., Cave M. R. (eds.) Microprobe Techniques in the Earth Sciences: The Mineralogical Society Series, 6, 49-90, 1995,
- [11] Reed S. J. B., „*Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in geology*”, Cambridge University Press, London, 2005,

- [12] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Lyman C. E., Lifshin E., Sawyer L. C., Michael J. R., „*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists (3rd Ed.)*”, Plenum Press, 2003,
- [13] Hertz H., „*Über einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electrische entladung*“, Annals of Physics, 267, 8, 983-1000, 1887,
- [14] Hallwachs W., „*Über den zusammenhang des electricitätsverlustes durch beleuchtung mit der lichtabsorption*“, Annals of Physics, 273, 8, 666-675, 1889,
- [15] Einstein A., „*On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light*“, Annals of Physics, 17, 132-148, 1905,
- [16] Siegbahn K., „*ESCA applied to free molecules*“, North-Holland Publishing Company, 1970,
- [17] Briggs D., Grant T., „*Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*“, IM Publications, 2003,
- [18] Cazaux J., „*Secondary electron emission and charging mechanisms in Auger Electron Spectroscopy and related e-beam techniques*“, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 105, 155, 1999,
- [19] Baer D. R., Gaspar D. J., Engelhard M. H., Lea A. S., Windisch Jr. C. F., „*Use and limitations of electron flood gun control of surface potential during XPS: two non-homogeneous sample types*“, Surface and Interface Analysis, 33, 10-11, 781-790, 2002,
- [20] Born M., Oppenheimer J. R., „*On the quantum theory of molecules*“, Annals of Physics 84, 457, 1927,
- [21] Kęcki Z., „*Podstawy spektroskopii molekularnej, wydanie trzecie uziemione i rozszerzone*“, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992,
- [22] Albani J. R., „*Principles and applications of fluorescence spectroscopy*“, Wiley-Blackwell, USA, 2007,
- [23] Lakowicz J. R., „*Principles of Fluorescence Spectroscopy*“, Springer Science+Business Media, LLC, 1983, 1999, 2006,
- [24] Cox P. A., „*Transition metal oxides: An introduction to their electronic structure and properties*“, Clarendon Press, Oxford, 1995,
- [25] Phosphor members committee (eds.) „*Phosphors Handbook*“, OHM Society, Tokyo, 1987,
- [26] Blasse G., Grabmaier B. C., „*Luminescence materials*“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994,
- [27] DiBartolo B., „*Optical interactions in solids*“, John Wiley and Sons. Inc., 420-427, 1968,
- [28] Goldberg P., „*Luminescence of inorganic solids*“, Academic Press Inc., New York, 1966,
- [29] Douglas B. E., McDaniel D. H., Alexander J. J., „*Concepts and models of inorganic chemistry*“, John Wiley and Sons. Inc., New York, 1994,
- [30] Skoog D. A., Laery J. J., „*Principles of instrumental analysis*“, Saunders HBJ, 1992,
- [31] Nassau K., „*The causes of color*“, Scientific American, 243, 4, 124-154, 1980,

- [32] Nassau K., „*The physics and chemistry of color: The fifteen causes of color*”, John Wiley and Sons. Inc., New York, 454, 3, 1983,
- [33] Fritsch E., Rossman G. R. „*An update on color in gems. Part 2: Colors involving multiple atoms and color centers. Gems and Gemmology*”, 24, 1, 3-15, 1988,
- [34] Larkin P., „*Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation*”, Elsevier, 2011,
- [35] Szczepaniak W., „*Metody instrumentalne w analizie chemicznej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007,
- [36] Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., „*Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007,
- [37] Schrader B. (eds.) „*Infrared and Raman spectroscopy - methods and applications*”, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1995,
- [38] Atkins P., Paula J. de, „*Physical Chemistry*”, Oxford University Press, 2006,
- [39] Smith E., Dent G., „*Modern Raman spectroscopy: a practical approach*”, John Wiley and Sons. Inc., Chichester, West Sussex, England, 2005,
- [40] Tanaka M., Young R. J., „*Polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers*”, Journal of Materials Science, 41, 3, 963-991, 2006,
- [41] Griffiths P. R., „*Introduction to vibrational spectroscopy*” In: Handbook of vibrational spectroscopy (eds.) Chalmers J., Griffiths P. R., John Wiley and Sons. Inc., Chichester, 1, 36, 2002,
- [42] Dietzek B., Cialla D., Schmitt M., Popp J., „*Introduction to the fundamentals of Raman spectroscopy*” In Confocal Raman Microscopy (eds.) Dieing T., Holtricher O., Toporski J., Springer, 2010,
- [43] Fateley W. G., „*Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method*”, Wiley, 1972,
- [44] Davidson G., „*Introductory group theory for chemists*”, Elsevier Publishing Company, 1971,
- [45] Hollas J. M., „*Basic atomic and molecular spectroscopy*”, Royal Society of Chemistry, 2002,
- [46] Nakamoto K., „*Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: theory and applications in inorganic chemistry*”, Wiley-Interscience, New York, 1997,
- [47] Decius J. C., Hexter R. M., „*Molecular vibrations in crystals*”, McGraw-Hill, New York, 391, 1977,
- [48] Born M., Huang K., „*The dynamical theory of crystal lattices*”, Oxford Press, New York, 420, 1954,
- [49] Ghatak A. K., Kothari L. S., „*An introduction to lattice dynamics*”, Addison Wesley, New York, 234, 1972,
- [50] Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., „*Spectrometric identification of organic compounds*”, John Wiley and Sons. Inc., USA, 95-98, 1981,

- [51] Povarennykh A. S., „*The use of infrared spectra for the determination of mineral*”, American Mineralogist, 63, 956-959, 1978,
- [52] Emsley J., „*Very strong hydrogen bonding*”, Chemical Society Reviews, 9, 91, 1980,
- [53] Lutz H., „*Structure and bonding*”, Berlin, Germany, 82, 85, 1995,
- [54] Mikenda W., „*Stretching frequency versus bond distance correlation of $O \cdots D(H) \cdots Y$ ($Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I$) hydrogen bonds in solid hydrates*”, Journal of Molecular Structure, 147, 1-2, 1986,
- [55] Novak A., „*Hydrogen bonding in solids*”, Structure and Bonding, 18, 177, 1974,
- [56] Nakamoto K, Margoshes M, Rundle R. E., „*Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds*”, Journal of the American Chemical Society, 77, 6480, 1955,
- [57] Libowitzky E., „*Correlation of OH stretching frequencies and OH...O hydrogen bond lengths in minerals*”, Monatshefte für Chemie, 130 1047, 1999,

4. Rozdział IV

Aparatura badawcza

4.1. Mikroanaliza składu chemicznego

Skład chemiczny badanych w pracy minerałów określony został na podstawie analiz wykonanych przy pomocy mikrosondy elektronowej CAMECA SX100 wyposażonej w spektrometr z dyspersją długości fali. Pomiary wykonano przy napięciu 15 kV, natężeniu prądu 10-20 nA i średnicy wiązki 1-3 μm . Analiza ilościowa została przeprowadzona przy wykorzystaniu procedury PAP, zaimplementowanej w oprogramowaniu dołączonym do przyrządu, a opartej na naturalnych oraz syntetycznych wzorcach. Obecność grup hydroksylowych została obliczona w sposób pośredni wykorzystując fakt, iż grupy te stanowią niezbędny element potrzebny do zbilansowania ładunku całego układu.

4.2. Dyfrakcja rentgenowska

Pomiary struktury krystalicznej minerałów wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego Xcalibur wyposażonego w dwuwymiarowy detektor CCD (ang. Charge Coupled Device - CCD) Sapphire 3 firmy Oxford Diffraction, monochromator grafitowy na wiązce pierwotnej oraz detektor scyntylacyjny. Źródłem charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego była lampa molibdenowa generująca linię $\text{MoK}\alpha$ o średniej długości 0.71073 Å. Uzyskane dane zebrano w geometrii ω przy użyciu programu CrysAlis CCD [1]. Program CrysAlis RED został wykorzystany do korekcji absorpcji promieniowania oraz udokładnienia parametrów komórki elementarnej [2]. Strukturę udokładniono za pomocą programu SHELXL-97 [3], przy uwzględnieniu atomowego czynnika rozproszenia $F^2(hkl)$ oraz złożonego czynnika

struktury dla atomów występujących w formie jonowej [4]. Ponadto wykonano obliczenia umożliwiające wyznaczenie wiązań walencyjnych pomiędzy metalem oraz tlenem [5] oraz pomiędzy metalem i chlorem lub fluorem [6]

Procedura udokładnienia struktury

Procedurę udokładnienia struktury krystalicznej przedstawionych w pracy minerałów reprezentuje przykład pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu, pochodzącej z ksenolitów ze skał Północnego Kaukazu. W przypadku pozostałych badanych faz procedura postępowania była identyczna, a wyznaczone parametry zostały umieszczone w Tabelach 4.1 oraz 4.2.

Dane krystalograficzne	Pomarańczowo-brunatna	Zielona
Parametry komórki elementarnej		
Grupa przestrzenna	$Fd\bar{3}$	$Fd\bar{3}$
Wymiary komórki elementarnej [Å]	$a = 15.0791(1)$	$a = 15.0800(10)$
Objętość [Å ³]	3428.67(4)	3429.29(4)
Z	4	15
Temperatura pomiaru [K]	297(1)	297(2)
Parametry eksperymentalne		
D _{calc} (g/cm ³)	3.038	3.065
Rozmiar kryształu [mm ³]	0.06 x 0.10 x 0.12	0.10 x 0.14 x 0.08
F ₀₀₀	3120	3146
Współczynnik absorpcji	3.173	3.275
Ciężar molekularny	1568.33	421.97
Dane dyfrakcyjne		
Dyfraktometr	Xcalibur	Xcalibur
Proświetlanie wzbudzające	MoK α 0.71073 Å	MoK α 0.71073 Å
Monochromator	grafit	grafit
Metoda pomiaru	ω	ω
Maksymalny zakres Θ zbierania danych	34.72	39.87
	-23< h <23	-22< h <26
Zakresy pomiarowe dla wskaźników Millera	-23< k <22	-21< k <26
	-24< l <19	-24< l <27
Całkowita liczba refleksów	12103	17523
Liczba zmierzonych refleksów	611	888
Parametry udokładnienia struktury		
Liczba parametrów $F^2(n)$	27	30
Liczba $F^2 > 4\sigma(F^2)$	520	864
R _{int}	0.0345	0.0337
R _{σ}	0.0151	0.0096
R _I , $F^2 > 4\sigma(F^2)$	0.0150	0.0140
R _I , wszystkie dane	0.0201	0.0145
wR2 (na F^2)	0.0399	0.0416
GooF	0.962	1.185
$\Delta\rho_{\min}$ [e ⁻ Å ⁻³]	-0.278	-0.337
$\Delta\rho_{\max}$ [e ⁻ Å ⁻³]	0.434	0.467

Tabela 4.1. Zbiór danych rentgenowskich oraz parametry udokładnienia struktury dla rondorfitów pochodzących z różnych regionów świata.

	<i>Chlormayenit</i>			<i>Chlorkuyugenit</i>	<i>Fluorkuyugenit</i>
	273K	573K	873K	273K	273K
<u>Parametry komórki elementarnej</u>					
Grupa przestrzenna	$\bar{1}43d$	$\bar{1}43d$	$\bar{1}43d$	$\bar{1}43d$	$\bar{1}43d$
Wymiary komórki elementarnej [Å]	12.032(4)	12.016(3)	12.032(3)	12.029(1)	11.966(2)
Objętość [Å ³]	1741.86(1)	1734.93(8)	1723.4(5)	1740.34(3)	1713.41(1)
Z	2	2	2	2	2
Temperatura pomiaru [K]	100	297(1)	297(1)	297(1)	297(1)
<u>Parametry eksperymentu</u>					
D _{calc} [g/cm ³]	-	-	-	2.941	2.873
Rozmiar kryształu [mm ³]	0.097 x 0.131 x 0.172	0.080 x 0.099 x 0.142	0.117 x 0.111 x 0.197	0.03 x 0.03 x 0.02	0.02 x 0.02 x 0.02
F ₀₀₀	746	746	746	-	-
Współczynnik absorpcji	1.412	1.417	1.412	-	-
Ciężar molekularny	216.06	216.06	216.06	3089.61	1481.53
<u>Dane dyfrakcyjne</u>					
Dyfrakto metr	Xcalibur	Xcalibur	Xcalibur	SuperNova	Apex II Bruker Smart
Pro mieniowanie	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
wzbudzające X-Ray	0.7107Å	0.7107Å	0.7107Å	0.7107Å	0.7107Å
Monochromator	grafit	grafit	grafit	grafit	grafit
Metoda pomiaru	ω	ω	ω	ω	φ i ω
Maksymalny zakres Θ zbierania danych	45.64	45.24	45.24	49.66	52.53
Zakresy pomiarowe dla wskaźników w Millera	-24<h<22 -24<k<24 -22<l<24	-22≤h≤24 -23≤k≤24 -22≤l≤24	-24≤h≤15 -18≤k≤23 -18≤l≤24	-12≤h≤14 -14≤k≤8 -14≤l≤14	-14≤h≤14 -14≤k≤13 -14≤l≤14
Całkowita liczba refleksów	59329	61338	21736	4042	7851
Liczba zmierzonych refleksów	1244	1213	1143	256	297
<u>Parametry udokładnienia struktury</u>					
Liczba parametrów $F^2(n)$	37	33	32	28	29
Liczba $F^2 > 4\sigma(F^2)$	1243	1205	1117	256	280
R _{int}	0.0347	0.0316	0.0247	0.0213	0.122
R _{σ}	0.0074	0.0070	0.0115	0.0071	0.004
$R_I, F^2 > 4\sigma(F^2)$	0.0117	0.0097	0.0152	0.0112	0.027
R_I , wszystkie dane	0.0117	0.0100	0.0157	0.0114	0.031
wR2 (na F^2)	0.0346	0.0288	0.0350	0.0295	0.053
Goof	1.169	1.230	1.120	0.925	1.122
$\Delta\rho_{\min}$ [e ⁻ Å ⁻³]	-0.46	-0.4	-0.76	-0.17	-0.21
	bliskie Ca	bliskie Al2	bliskie OH	bliskie Al2	bliskie O2
$\Delta\rho_{\max}$ [e ⁻ Å ⁻³]	0.78	0.2	0.21	0.15	0.22
	bliskie Ca	bliskie O1	bliskie O1	bliskie O1	bliskie Ca2

Tabela 4.2. Parametry pomiarów rentgenowskich oraz parametry udokładnienia struktury dla minerałów o strukturze mayenitu pochodzących z ksenolitów z Niemiec, Rosji, Izraela.

Całkowita liczba refleksów dla rodorfitu wyniosła 3120. Refleksy rejestrowane były w zakresie kątowym θ pomiędzy 2.34–34.72°, a ich liczba w wyniku procesu przetwarzania danych, została zredukowana, przy uwzględnieniu danych dla układu regularnego, do 510

najsilniejszych, przy założeniu $F^2 > 4\sigma(F^2)$. Na podstawie analizy najsilniejszych refleksów, grupę przestrzenną minerału określono jako $Fd\bar{3}$. Parametry udokładnienia oszacowano przy uwzględnieniu parametru $RI = 2.01\%$ ($wR2 = 3.99\%$), a maksimum pików różnicowej mapy Fouriera określono jako $-0.278 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ dla minimalnej wartości oraz $0.434 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ dla wartości maksymalnej.

4.3. Spektroskopia oscylacyjna

Pomiary widm rozproszenia Ramana wykonywane były przy użyciu kilku spektrometrów. Przed każdą serią pomiarową dokonywano kalibracji położenia linii przy użyciu pasma 520.5 cm^{-1} charakterystycznego dla czystego, krystalicznego krzemu. Pomiary temperaturowe wykonywano przy wykorzystaniu stolika grzewczego LINKAM THMS600, w zakresie temperatur od 298 K aż do 1223 K i z tempem grzania 10 K/min . Widma w świetle spolaryzowanym rejestrowano za pomocą trójsiatkowego spektrometru T64000 firmy Jobin-Yvon-Horiba połączonego z mikroskopem konfokalnym Olympus BX40. Źródłem promieniowania monochromatycznego był laser argonowo-kryptonowy (Coherent Innova-70) o długości 457.1 nm i o średniej mocy wiązki na próbce równej 3.5 mW . Wiązka lasera skupiana była na kryształach za pomocą obiektywu Olympus MPLAN 50x/0.76NA. Wszystkie pomiary wykonano w zakresie $4000\text{--}120 \text{ cm}^{-1}$, z rozdzielczością spektralną 0.7 cm^{-1} (siatka dyfrakcyjna 1800 linii/mm).

Pomiary ramanowskie prowadzono także przy pomocy wysokoczułego spektrometru konfokalnego WITec CRM alpha 300 połączonego z kamerą Newton-CCD o wysokiej czułości spektralnej. Spektrometr był sprzężony z laserem YAG chłodzonym powietrzem i generującym linie wzbudzające o długości 488 nm lub 532 nm . Laser połączony był z mikroskopem za pomocą pojedynczego światłowodu o standardowej średnicy $50 \text{ }\mu\text{m}$. Promieniowanie rozproszone zbierane przez obiektyw mikroskopu kierowane było przez światłowód wielomodowy do jednosiatkowego monochromatora zaopatrzonego w filtr odcinający linię wzbudzającą. Wiązka promieni lasera skupiana była na próbce z wykorzystaniem obiektywów Olympus MPLAN 50x/0.76NA oraz 100x/0.9NA. Czas integracji sygnału pojedynczego widma, rejestrowanego z wybranego punktu próbki wynosił 2 s , przy czym widma kumulowano 10-krotnie w celu poprawy stosunku sygnał/szum. Wszystkie widma rejestrowane były w zakresie spektralnym $4000\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 3 cm^{-1} (siatka dyfrakcyjna 600 linii/mm).

Część pomiarów widm rozproszenia Ramana wykonano także przy użyciu spektrometru dyspersyjnego Nicolet Almega XR (Thermo Electron Corporation) z wykorzystaniem lasera diodowego o linii wzbudzającej 780 nm. Wiązka promieni lasera skupiana była na próbce z wykorzystaniem obiektywu Olympus MPLAN 50x/0.76NA. Spektrometr wyposażony był w wewnętrzny monochromator, system filtrów oraz standardową kamerę CCD. Widma były rejestrowane przy rozdzielczości 5.2-9.7 cm^{-1} w zakresie 3600-120 cm^{-1} .

Absorpcyjne widma wibracyjne w zakresie środkowej podczerwieni zarejestrowano za pomocą fourierowskiego spektrometru BioRad FTS-6000 połączonego ze standardowym źródłem promieniowania Globar, detektorem DTGS chłodzonym za pomocą ogniw Peltier oraz mikroskopem podczerwieni Bio-Rad UMA-500. Mikroskop posiada własny detektor MCT (Hg-Cd-Te) chłodzony do temperatury 77 K przy użyciu ciekłego azotu. Widma rejestrowano w zakresie 6000-700 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} oraz 512 akumulacjach. W przypadku pomiarów odbiciowych do zarejestrowania sygnału referencyjnego użyto szklanej płytki pokrytej warstwą złota. Widma refleksyjne zostały poprzez transformatę Kramersa-Kröniga przekształcone do widm absorpcyjnych.

Widma podczerwieni oraz Ramana zarejestrowane dla obu odmian rondorfitu poddano analizie umożliwiającej wyznaczenie położenia maksimów, szerokości i intensywności pasm, której najistotniejszym elementem było dopasowanie do nich funkcji będących sumą funkcji Voigta. Przy zastosowaniu procedury dopasowującej χ^2 i użyciu minimalnej liczby komponentów składowych, uzyskany współczynnik korelacji R^2 był większy niż 0.9. Analizę widm wykonywano przy użyciu programu Grams.

4.4. Spektroskopia fotoelektronów

Badania emisji fotoelektronów z powierzchni próbek wykonano wykorzystując spektrometr PHI 5700/660 Physical Electronics, pracujący przy zastosowaniu monochromatycznego promieniowania AlK_α o energii fotonów 1486.6 eV. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej oraz podczas wygrzewania próbki w zakresie temperatur od 373 K do 1073 K, z tempem grzania 10 K/min. W trakcie pomiarów zmierzono linie rdzeniowe Ca 2p, Mg 2s, Si 2p, O 1s, Cl 2p oraz pasmo walencyjne, przy zastosowaniu przedziału energetycznego 23.5 eV. Do kompensacji ładunku elektrycznego wykorzystano działło elektronowe (tzw. flood-gun), a uzyskane widma zostały skalibrowane do pasma C 1s o energii 284.6 eV [8, 9]. Zarejestrowane pasma wzbudzeń

z poziomów rdzeniowych pierwiastków wchodzących w skład rondorfitu zostały użyte do obliczenia ich koncentracji atomowej. Granica detekcji dla poszczególnych pierwiastków wynosiła 0.01. Do analizy widm użyto programu MultiPak. Główne linie rdzeniowe dopasowano przy zastosowaniu funkcji pseudo-Voigta i wprowadzeniu minimalnej liczby komponentów niezbędnej do odtworzenia kształtu linii.

4.5. Spektroskopia elektronowa

Widma absorpcyjne w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis) zarejestrowano w warunkach normalnych w zakresie 700 - 300 nm, za pomocą mikrospektrofluorymetru firmy CRAIC. Źródłem światła była lampa halogenowa o mocy 100 W, natomiast do obserwacji powierzchni próbek użyto obiektywu Olympus MPLAN 15x/0.8NA. Wszystkie pomiary poprzedzano kalibracją spektrometru i rejestracją widma wiązki wzbudzającej (tzw. tła).

Pomiary luminescencji wykonano wykorzystując spektrofotometr Hitachi F-7000 FL wyposażony w lampę ksenonową o mocy 150 W stanowiącą źródło promieniowania elektromagnetycznego oraz wklęsłą siatkę dyfrakcyjną (monochromator) przy zastosowaniu 900 linii/mm. Trójwymiarowe mapy luminescencji zostały wykonane poprzez pomiar długości fali zarówno przy wzbudzeniu (EX) oraz przy emisji promieniowania (EM) w zakresie 900-300 nm. Widma zbierane były przy rozdzielczości spektralnej rzędu 1 nm, podczas gdy czas skanowania próbki odbywał się w tempie 30.000 nm/min. Napięcie na fotopowielaczu ustawione zostało na 800 V, a szczelina przy której wykonywane były analizy zarówno przy wzbudzaniu próbki jak i przy emisji promieniowania była ustawiona na 5.0 nm.

4.6. Literatura

- [1] Oxford Diffraction, „*CrysAlis CCD and CrysAlis RED*”, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, England, 2007,
- [2] Otwinowski Z., Minor W., „*Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode*”, 1997 In: Carter C. W., Sweet R. M. (eds.) *Methods in Enzymology Series*, 276 and *Macromolecular Crystallography*, part A, 307-326, Academic Press, San Diego, 1996,
- [3] Sheldrick G. M., „*A short history of SHELX*”, *Acta Crystallographica Section A*, 64, 112–122, 2008,

- [4] Wilson A. J. C., Prince E., „*International tables for crystallography, vol. C. Mathematical, physical and chemical tables*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 992, 1999,
- [5] Brese N. E., O'Keeffe M., „*Bond-valence Parameters for solids*”, Acta Crystallographica B, 47, 192-197, 1991,
- [6] Brown I. D., „*VALENCE: a program for calculating bond valences*”, Journal of Applied Crystallography, 29, 479-480, 1996,
- [7] Mihajlovic T., Lengauer C. L., Ntaflos T., Kolitsch U., Tillmanns E., „*Two new minerals, rondorfite, $Ca_8Mg[SiO_4]_4Cl_2$, and almarudite, $K(Na)_2(Mn,Fe,Mg)_2(Be,Al)_3[Si_{12}O_{30}]$, and a study of iron-rich wadalite, $Ca_{12}[(Al_8Si_4Fe_2)O_{32}]Cl_6$, from the Bellerberg (Bellberg) volcano, Eifel, Germany*”, Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 179, 3, 265-294, 2004,
- [8] Uwamino Y., Ishizuka T., Yamatera H., „*X-ray Photoelectron Spectroscopy of rare-earth compounds*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 23, 55, 1981,
- [9] Unger W. E. S., Cross Th., Böse O., Lippitz A., Fritz Th., Gelius U., „*VAMAS TWA2 Project A2: Evaluation of static charge stabilization and determination methods in XPS on Non-Conducting Samples. Report on an Inter-Laboratory Comparison*”, Surface and Interface Analysis, 29, 535, 2000,

5 Rozdział V

Wyniki eksperymentalne:



5.1. Dotychczasowa wiedza na temat rondorfitu

Nazwa minerału pochodzi od nazwiska małżeństwa Alice i Eugen Rondorf, kolekcjonerów, którzy znaleźli go po raz pierwszy w ksenolitach Eifel w 1979. Pełne opisanie rondorfitu jako nowego minerału ukazało się jednak dużo później dopiero w 2004 roku [1].

Struktura krystaliczna rondorfitu, ze względu na nietypową tetraedryczną koordynację Mg oraz obecność specyficznego kompleksu pentamerowego, budziła od początku opisanie minerału wiele emocji w środowisku pasjonatów oraz uczonych. Badania prowadzono przede wszystkim w oparciu o syntetyczną odmianę rondorfitu [2, 3]. Miały one na celu opracowanie nowego typu materiałów luminescencyjnych. Efekt ten osiągnęto wprowadzając do struktury minerału różnego typu domieszki tj. Eu^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sr^{2+} , Er^{3+} [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. W literaturze pojawiły się również prace pokazujące, że podstawienie cynku w pozycji magnezu może wpływać na zwielokrotnienie efektu fluorescencji [12]. Okazało się, że proces domieszkowania powoduje, że rondorfit wykazuje silną emisję promieniowania w zakresie światła od zielonego do fioletowego [13, 14]. W efekcie staje się on potencjalnym materiałem luminescencyjnym (luminoforem), który może znaleźć zastosowanie w szeroko rozumianej optoelektronice.

Badania eksperymentalne o podobnej tematyce prowadzi się również obecnie, ponieważ strukturę rondorfitu w stosunkowo łatwy sposób można odtworzyć stosując proste metody fizykochemiczne. W tym celu przygotowuje się w odpowiednich

proporcjach składniki tj. MgO , CaCO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , które następnie miesza się ze sobą w obecności etanolu przez okres 6h, a następnie wygrzewa do pełnego wysuszenia przez 12 h w temperaturze 90°C . Po wysuszeniu taki układ poddaje się procesowi rozdrobnienia aż do uzyskania homogenicznego rozkładu cząstek [10].

Badania kryształów rondorfitu pochodzących z regionu Eifel w Niemczech pokazały, że minerał ten krystalizuje w układzie regularnym. Ponadto, struktura krystaliczna oraz parametry komórki elementarnej uzyskane w przypadku minerału naturalnie występującego w przyrodzie nie obiegają od wyników otrzymanych dla odmiany syntetycznej [1]. Warto także podkreślić, że badania w różnych miejscach w regionie Północnego Kaukazu wskazały na obecność rondorfitów w skałach wapniowych zlokalizowanych w pobliżu Bałkarii, Czegemu [15] czy też Osetii Południowej. Okazało się, że minerały te posiadają podobne parametry strukturalne jak wcześniej opisane kryształy, występujące w skałach w regionie Eifel. W literaturze pojawiają się jednak wyniki sugerujące, że minerał pochodzący z równiny Verkhne-Chegemskoe w Rosji może krystalizować w układzie trójskośnym, a nie regularnym [16]. Co więcej, dla żadnej z wcześniej opisanych odmian naturalnych, do tej pory w pełni nie wykonano szczegółowych analiz ich własności fizykochemicznych. Dlatego warto zadać sobie pytanie, w jakim układzie krystalizuje rondorfit, a także czy minerały występujące naturalnie będą posiadały podobne cechy i własności jak wcześniej przebadane odmiany syntetyczne. Brak wiedzy na temat własności fizykochemicznych naturalnych rondorfitów powoduje także, że trudno znaleźć prostą i jednoznaczną odpowiedź związaną z ogromnym zainteresowaniem wielu osób ciągłym domieszkowaniem struktury tego minerału.

Stąd też jednym z głównych celów niniejszej pracy doktorskiej stał się problem poznania, opisanie oraz pełnego scharakteryzowania własności fizykochemicznych rondorfitu. Badania w głównej mierze oparto o minerały znalezione w rejonie Północnego Kaukazu, a w szczególności pochodzące z nowych lokalizacji jego występowania z okolic Górnego Czegemu. W celu osiągnięcia zakładanego celu badawczego, wykonano szczegółowe badania oparte o szereg technik eksperymentalnych, które ukierunkowano na analizę własności makroskopowych czy też składu chemicznego. W wyniku prac eksperymentalnych określono strukturę krystaliczną oraz porównano ją z wcześniejszymi wynikami literaturowymi. Ponadto, po raz pierwszy wykonano szczegółowe badania wykorzystujące spektroskopię elektronową w zakresie UV-Vis, podczerwoną i ramanowską spektroskopię oscylacyjną jak również spektroskopię XPS do pełnego

scharakteryzowania własności minerału. W kolejnych rozdziałach pracy przedstawione zostaną wyniki badań oparte o każdą z w wyżej wspomnianych technik badawczych. Wszystkie wykonane badania będą miały na celu poznanie struktury wewnętrznej rondorfitu oraz przede wszystkim poznanie odpowiedzi na pytanie o przyczyny zainteresowania minerałem jako potencjalnym luminoforem.

5.2. Własności fizyczne rondorfitu

Zdecydowana większość dotychczasowych badań rondorfitu dotyczyła fazy znalezionej w typowej dla niego lokalizacji w rejonie pasma górskiego Eifel w zachodnich Niemczech. Opisane przez autorów własności makroskopowe pokazały, że rondorfit tworzy anhedralne² ziarna o barwie pomarańczowo-brunatnej i rozmiarach nieprzekraczających 0.3 mm. Ziarna minerału charakteryzują się przełamem jasno pomarańczowym, szklistym połyskiem, brakiem łupliwości, a obliczona gęstość wynosi około 3.034 g/cm³. Dokładniejsze badania optyczne pokazały, że rondorfit jest izotropowy, a jego współczynnik załamania światła wynosi $n = 1.676$ [1].

Badania kryształów pochodzących z równin Verkhne-Chegemskoe po raz pierwszy sugerowały, że rondorfity mogą także tworzyć kryształy bezbarwne lub o barwie zielono-żółtej [16]. Niewielkich rozmiarów (< 0.1 mm) zielono-żółte ziarna rondorfitu stanowiły przerosty ziaren bezbarwnych, a wraz z odmianami pomarańczowo-brunatnymi występowały wspólnie w jednym typie skał wapniowych, w swoim bliskim sąsiedztwie. Autorzy jednak nie scharakteryzowali makroskopowych własności każdej odmiany rondorfitu, lecz skupili się na opisie ich własności strukturalnych. Brak dokładnego opisu makroskopowego wspomnianych minerałów może świadczyć o tym, że badania wykonywano na przypadkowych ziarnach. Autorzy w swoich badaniach nie rozpatrywali również, że bezbarwna odmiana rondorfitu mogła być poprzerastana innymi ziarnami. W efekcie wyniki ich badań mogły być zafałszowane przez obecność wpływu innych minerałów.

Najnowsze prace terenowe prowadzone pod kierunkiem dr hab. E. Gałuski pokazały, że w obrębie ksenolitów wapniowych regionu struktury Górnego Czegemu (ksenolit 3 oraz ksenolit 11) również występują rondorfity o typowej barwie pomarańczowo-brunatnej oraz zielono-żółtej. Szereg wykonanych badań dla próbek

² Ziarna o słabo zarysowanych trudno rozpoznawalne krawędziach powstające w skałach, w których brak jest miejsca do tworzenia regularnych kryształów

pochodzących z każdego regionu, przeprowadzonych głównie z wykorzystaniem mikroskopii optycznej nie potwierdził istnienia fazy bezbarwnej, co sugerowałoby, że faza ta związana była tylko z wpływem domieszek innej fazy lub innego minerału. Wykonane badania fizyczne pokazały, że ziarna odmiany pomarańczowo-brunatnej pochodzącej ze skał wulkanicznych struktury Górnego Czegemu wykazują podobne własności fizyczne jak wcześniej opisana faza z Niemiec [1]. Z kolei zielona odmiana rondorfitu tworzy ziarna zdecydowanie większe osiągające ok. 3-4 mm. Ziarna te są przezroczyste, anhedralne, podatne na spękania oraz o przełamie muszlowym. Obliczona gęstość wynosi ok. 3.065 g/cm^3 i zbliżona jest do gęstości odmiany obserwowanej w przypadku fazy pomarańczowo-brunatnej. Kryształy są optycznie izotropowe, o współczynniku załamania $n = 1.656$.

5.3. Badania składu chemicznego

Analizy składu (Tabela 5.1., 5.2.) wykonane za pomocą mikrosondy elektronowej (EPMA) dla kryształów rondorfitu, pochodzących ze skał wapniowych występujących w strukturze wulkanicznej Górnego Czegemu, pozwoliły określić wzór empiryczny:

- odmiany pomarańczowo-brunatnej w postaci:



- odmiany zielonej w postaci:



Przez porównanie do idealnej struktury danej wzorem $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, analiza EPMA pokazała obecność niewielkiej ilości domieszek innych pierwiastków, które występują w podstawieniach izomorficznych tj. Na^+ podstawiający częściowo Ca^{2+} , podczas gdy Fe^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} obsadzają częściowo pozycję Mg^{2+} .

5.4. Badania rentgenograficzne

Uzyskane na podstawie pomiarów rentgenograficznych wyniki pokazują, że struktura obu odmian rondorfitu pochodzących z regionu Północnego Kaukazu jest w dobrej zgodności zarówno z wcześniejszymi wynikami opisanymi dla fazy z Niemiec [1] oraz dla odmiany syntetycznej $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ [17]. Szczegółowe wyniki dla

monokryształu wskazują na grupę przestrzenną $Fd\bar{3}$ (Tabela 5.3.), potwierdzając wcześniejsze wyniki uzyskane dla odmiany pomarańczowo-brunatnej, naturalnie występującej w ksenolitach wapniowych w Niemczech [1, 18]. Warto także wspomnieć, że uzyskane wyniki są w opozycji do danych uzyskanych przez *Ye et. al.* [17], którzy próbowali udokładniać strukturę rondorfitu do grupy przestrzennej $Fd\bar{3}m$. Parametry komórki elementarnej uzyskane dla odmiany pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) $a = 15.0791(1)\text{\AA}$ oraz zielonej (R_Z) $a = 15.0800(10)\text{\AA}$ są nieco wyższe niż parametry uzyskane przez *Ye et. al.* [17, 19], ale są w dobrej zgodności z odmianą naturalną opisaną przez *Mihajlovic et. al.* ($a = 15.0850(10)\text{\AA}$) [1] oraz syntetyczną opisaną przez *von Lampe et. al.* ($a = 15.0840(10)\text{\AA}$) [18]. Co więcej, duże wartości parametrów sieciowych powodują, że kompletny model struktury rondorfitu zakłada występowanie 248 atomów, które tworzą charakterystyczne dla rondorfitu podjednostki strukturalne rozłożone symetrycznie w strukturze minerału.

Komponent	wt. %	Zakres	Wzorzec
SiO ₂	30.14	30.06 - 30.24	wolastonit
CaO	56.59	56.22 - 56.98	wolastonit
Al ₂ O ₃	0.46	0.37 - 0.55	korund syntetyczny
MgO	4.57	4.43 - 4.67	oliwin-S.C.
Na ₂ O	0.04	0.03 - 0.06	albit
Cl	8.75	8.62 - 8.9	halit syntetyczny
TiO ₂	0.19	0.03 - 0.26	rutyl syntetyczny
Fe ₂ O ₃	0.41	0.39 - 0.43	wüstyt syntetyczny
Suma całkowita	101.15		

Formuła oparta na 16 + 1 anionach

Si ⁴⁺	3.97
Ca ²⁺	7.99
Al ³⁺	0.07
Mg ²⁺	0.90
Na ⁺	0.01
Ti ⁴⁺	0.02
Fe ³⁺	0.04
Cl	1.96

Tabela 5.1. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie trzech różnych mikroanaliz EPMA (n = 3) dla pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu.

Komponent	wt. %	Zakres	Wzorzec
SiO ₂	30.27	30.19 - 30.37	wolastonit
CaO	56.59	56.22 - 56.98	wolastonit
Al ₂ O ₃	0.74	0.65 - 0.83	korund syntetyczny
MgO	4.23	4.09 - 4.33	oliwin-S.C.
Na ₂ O	0.26	0.25 - 0.31	albit
Cl	8.51	8.38 - 8.66	halit syntetyczny
TiO ₂	0.07	0.03 - 0.14	rutyl syntetyczny
Fe ₂ O ₃	0.03	0.01 - 0.05	wüstyt syntetyczny
Suma całkowita	101.11		

Formuła oparta na 16 + 1 anionach

Si ⁴⁺	3.97
Ca ²⁺	8.01
Al ³⁺	0.11
Mg ²⁺	0.83
Na ⁺	0.07
Ti ⁴⁺	0.01
Cl	1.89

Tabela 5.2. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie trzech różnych mikroanaliz EPMA (n = 3) dla zielonej odmiany rondorfitu.

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
T2	Mg	0.3750	0.3750	-0.1250	0.0048(19)	1.0
M2	Ca	0.3750	0.3750	0.09066(19)	0.0089(8)	1.0
M1	Ca	1/4	1/2	1/4	0.0078(9)	1.0
T1	Si	0.24053(16)	0.50946(16)	0.00946(16)	0.0056(9)	1.0
X	Cl	1/4	1/4	0	0.0128(12)	1.0
O1	O	0.4467(4)	0.3032(4)	-0.05322(4)	0.0122(2)	1.0
O2	O	0.2961(4)	0.6014(4)	0.02022(4)	0.0094(14)	1.0
Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
T2	0.00480(19)	0.00480(19)	0.00480(19)	0	0	0
M2	0.00913(13)	0.00834(12)	0.00924(13)	0	0	0.00098(8)
M1	0.00783(9)	0.00783(9)	0.00783(9)	-0.00101(8)	0.00101(8)	-0.00101(8)
T1	0.00569(9)	0.00569(9)	0.00569(9)	0.00003(8)	-0.00003(8)	-0.00003(8)
X	0.01281(12)	0.01281(12)	0.01281(12)	0.00041(11)	0.00041(11)	-0.00041(11)
O1	0.0122(2)	0.0122(2)	0.0122(2)	0.0027(2)	-0.0027(2)	0.0027(2)
O2	0.0102(3)	0.0076(3)	0.0105(3)	0.0004(2)	-0.0012(2)	-0.0011(2)

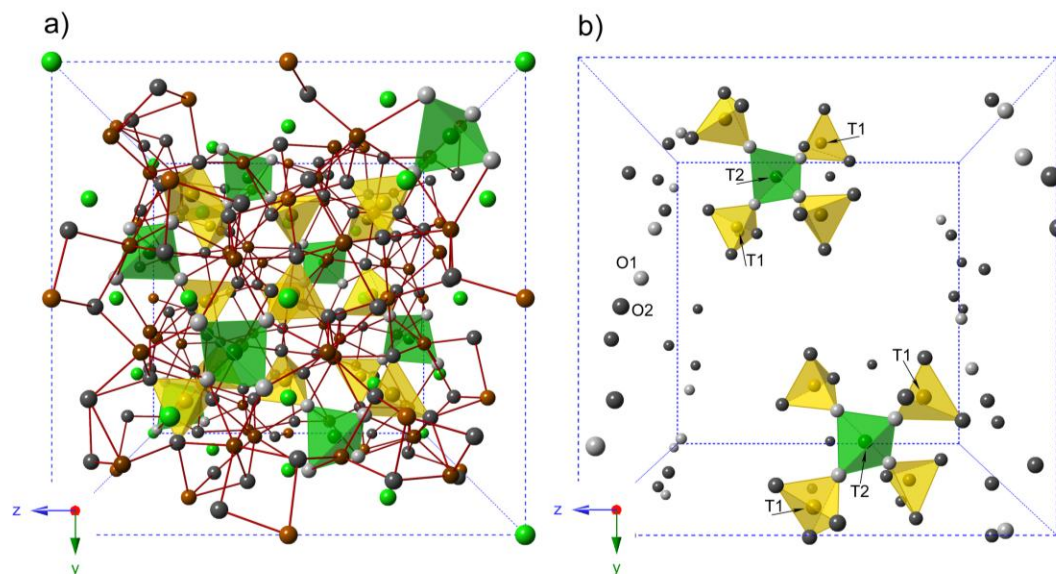
Tabela 5.3. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu pochodzącego ze skał Północnego Kaukazu. Poprzez Sof oznaczono czynnik obejmujący obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to parametr izotropowego przesunięcia fazowego [20], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
T2	Mg	0.3750	0.3750	-0.1250	0.00513(9)	1.018(2)
M2	Ca	0.3750	0.3750	0.090663(7)	0.00747(2)	0.9941(7)
M1	Ca	1/4	1/2	1/4	0.00666(3)	1.0
T1	Si	0.240570(8)	0.509430(8)	0.009430(8)	0.00448(3)	1.0
X	Cl	1/4	1/4	0	0.01114(5)	0.9827(13)
O1	O	0.44668(2)	0.30332(2)	-0.05332(2)	0.01073(8)	1.0
O2	O	0.29620(2)	0.60153(2)	0.02017(2)	0.00830(5)	1.0
Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
T2	0.00513(9)	0.00513(9)	0.00513(9)	0	0	0
M2	0.00779(4)	0.00697(4)	0.00765(4)	0	0	0.00086(3)
M1	0.00666(3)	0.00666(3)	0.00666(3)	-0.00117(3)	0.00117(3)	-0.00117(3)
T1	0.00448(3)	0.00448(3)	0.00448(3)	0.00013(3)	-0.00013(3)	-0.00013(3)
X	0.01114(5)	0.01114(5)	0.01114(5)	0.00022(4)	0.00022(4)	-0.00022(4)
O1	0.01073(8)	0.01073(8)	0.01073(8)	0.00263(9)	-0.00263(9)	0.00263(9)
O2	0.00911(10)	0.00609(9)	0.00971(11)	0.00035(8)	-0.00113(9)	-0.00154(8)

Tabela 5.4. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla zielonej odmiany rondorfitu pochodzącego ze skał Północnego Kaukazu. Poprzez Sof oznaczono czynnik obejmujący obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to parametr izotropowego przesunięcia fazowego [20], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

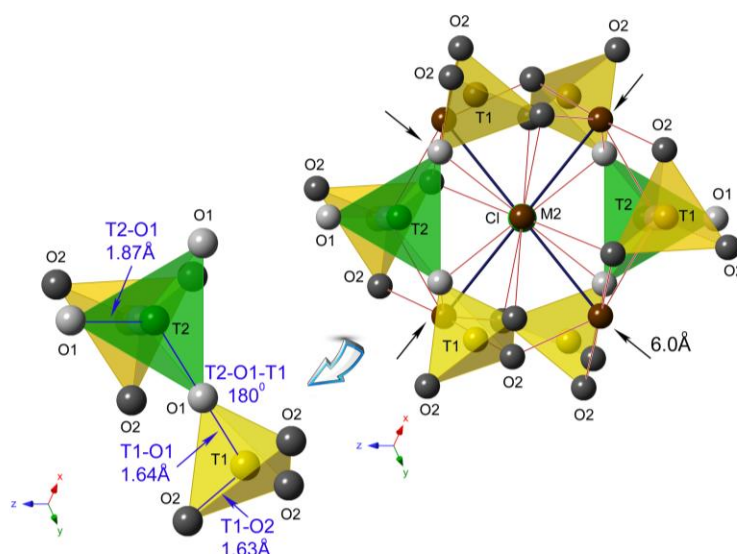
Podsumowując wyniki wyżej przedstawionych badań ogólny wzór krystallochemiczny rondorfitu można wyrazić w postaci $M_8T2^{[4]}[T1O_4]_4X_2$, gdzie M oznacza pozycję Ca^{2+} , T2 pozycję kationu Mg^{2+} , Al^{3+} lub Fe^{3+} koordynowanego tetraedrycznie, T1 pozycję Si^{4+} w obrębie tetraedru krzemowo-tlenowego $[SiO_4]$, podczas gdy X jest to pozycja w centrum pustki strukturalnej obsadzana przez jony Cl (X = Cl) (Rys. 5.1a.).

Wyniki udokładnienia struktury krystalicznej rondorfitu pokazały, że magnez w pozycji T2 otoczony jest przez cztery atomy tlenu przy czym odległości T2-O1 są jednakowe, bliskie 1.87 Å. Warto również pokreślić, że obecne w strukturze podjednostki $[MgO_4]$ o symetrii T_d wyróżniają rondorfit spośród innych minerałów krzemianowych. Układ ten odpowiada za pojawienie się polaryzacji kooperatywnej związanej z kationem magnezu oraz z jego najbliższymi sąsiadami - atomami tlenu oraz chloru. Polaryzacja ta modyfikuje orbitale wiążące magnezu i tlenu, powodując dużą stabilność podjednostek $[MgO_4]$ oraz całej struktury krystalicznej minerału.



Rys. 5.1. a) Pełny model struktury krystalicznej rondorfitu, w którym atomy w pozycji T1 (żółty) oraz T2 (zielony) są koordynowane tetraedrycznie. Atomy O1 oznaczono w postaci jasno szarych, O2 czarnych, Cl zielonych oraz Ca brązowych kul. b) Uproszczony model struktury krystalicznej z uwzględnieniem $\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$ (T1: Si, T2: Mg), w którym atomy wapnia oraz chloru pominięto.

Cechą wyróżniającą strukturę rondorfitu od innych minerałów jest występowanie kątów T2-O1-T1 o rozwarcu 180° w obrębie atomów tworzących pustkę strukturalną. Obecność tego typu kątów łamiących wpływa na zwiększenie odległości T1-O1 w stosunku do T1-O2 (Tabela 5.5., Rys. 5.2.), prowadząc przy tym do złamania pozycji obsadzonej przez wapń. Podobny układ atomów zaobserwowano już w zunycie [21, 22] oraz harkerycie [23, 24, 25], gdzie wysokie współczynniki przesunięcia fazowego obserwowane dla O1 nie wpływały na pojawienie się lokalnego nieporządku w strukturze. Ponadto w obu minerałach atomy były rozmieszczone w postaci pentameru $[\text{Si}_4\text{AlO}_{16}]$ glinowo-krzemowego. Poprzez analogię do zunytu oraz harkerytu pokazano, że atomy magnezu (pozycja T2) oraz krzemu (pozycja T1) w strukturze rondorfitu tworzą kompleks magnezowo-krzemianowy $[\text{Si}_4\text{MgO}_{16}]$ o symetrii $\bar{4}3m$ (Rys. 5.1b.). Dodatkowo pary tetraedrów krzemowo-tlenowych są nachylone (przez ich wierzchołki) w przeciwnych kierunkach w stosunku do płaszczyzny całego kompleksu. Specyficzne rozmieszczenie atomów w trójwymiarowej sieci krystalicznej minerału powoduje, że jony chloru obsadzają centrum dużej pustki strukturalnej o średnicy $\sim 6.0 \text{ \AA}$ utworzonej przez dwa sąsiednie kompleksy pentamerowe, a odległości międzyatomowe $d_{\text{M1-X}} \approx 3.0 \text{ \AA}$ (M: Ca) (Tabela 5.5., Rys. 5.2.).

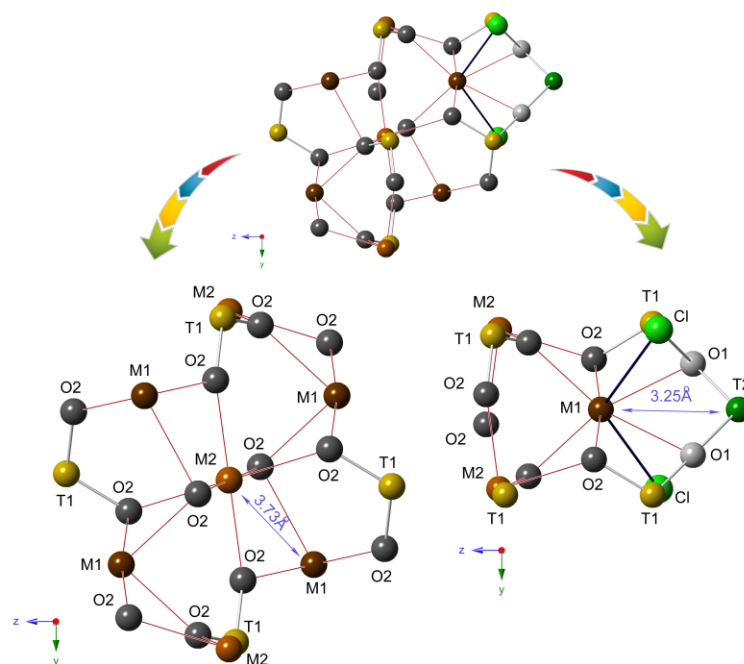


Rys. 5.2. Pustka strukturalna utworzona przez dwa sąsiednie kompleksy pentamerowe ($\text{MgO}_4 - 4\text{x} [\text{SiO}_4]$) obecna w strukturze rondorfitu wraz z zaznaczonymi odległościami T1-O2, T1-O1, T2-O1 oraz kątem T2-O1-T1 (T1: Si, T2: Mg). Pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (111).

Odmiana pomarańczowo-brunatna			Odmiana zielona		
Odległość międzyatomowa [Å]			Odległość międzyatomowa [Å]		
M1	-O1	2.655(2) x2	M1	-O1	2.655(2) x2
M1	-O2	2.353(7) x2	M1	-O2	2.353(3) x2
	-O2	2.497(6) x2		-O2	2.496(3) x2
M1	-T1	3.118(2) x2	M1	-T1	3.118(12) x2
	-T1	3.542(2) x3		-T1	3.542(8) x3
M1	-T2	3.252(3) x6	M1	-T2	3.252(12) x6
M1	-X	2.996(13) x5	M1	-X	2.995(9) x5
M2	-O2	2.365(7) x6	M2	-O2	2.364(3) x6
M2	-T1	3.633(2) x2	M2	-T1	3.633(11) x2
M2	-M1	3.589(2) x5	M2	-M1	3.588(9) x5
T1	-O1	1.637(12) x1	T1	-O1	1.639(6) x1
T1	-O2	1.629(6) x3	T1	-O2	1.631(3) x3
T2	-O1	1.875(11) x4	T2	-O1	1.872(5) x4

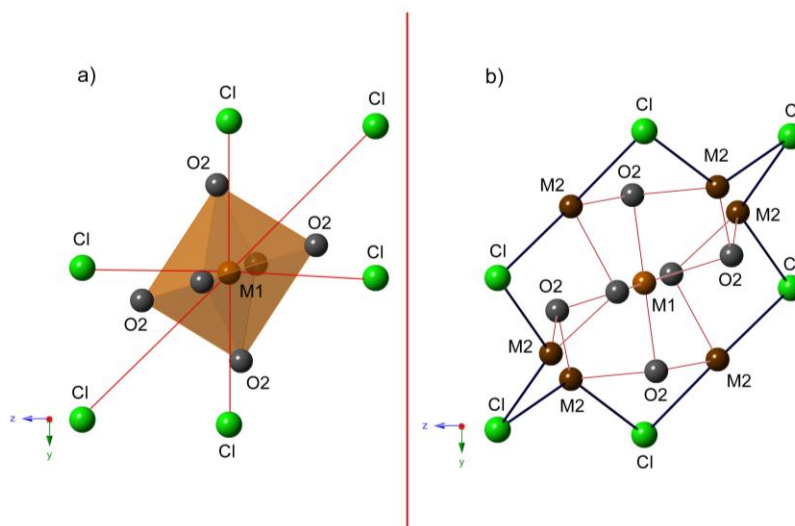
Tabela 5.5. Odległości międzyatomowe uzyskane w przypadku dwóch odmian rondorfitu.

Okazuje się także, że atomy wapnia obsadzają w strukturze rondorfitu dwie pozycje: oktaedryczną utworzoną przez sześć najbliższych atomów tlenu (M2 o symetrii C_1) oraz wielościenneą związaną z obecnością sześciu atomów tlenu oraz dwóch atomów chloru (M1 o symetrii C_{2v}) (Rys. 5.3.) \rightarrow M: Ca.

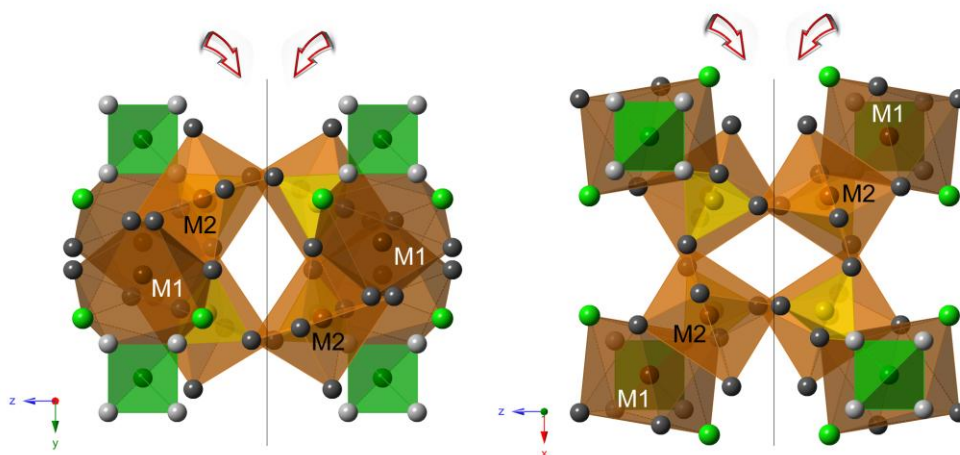


Rys. 5.3. Rozłożenie atomów wapnia w strukturze rondorfitu w różnym otoczeniu chemicznym z uwzględnieniem odległości międzyatomowych pomiędzy M1-M2 oraz M1-T2 (M: Ca, T1: Si, T2: Mg).

Atomy wapnia w pozycji M1 tworzą przy tym układ bipiramidy, który obejmuje sześć atomów tlenu oraz sześć atomów chloru stanowiących jego następne najbliższe otoczenie (Rys. 5.4a.). W rezultacie w pobliżu wapnia M1 pojawia się silne oddziaływanie pomiędzy M1-O2, które wpływa na pole krystaliczne całego minerału. Oddziaływanie to wynika z efektów kowalencyjnych o charakterze pseudo 12 koordynacyjnym (Rys. 5.4b.).



Rys. 5.4. a) Układ bipiramidy utworzony przez atom wapnia w M1 obejmujący sześć atomów tlenu oraz sześć atomów chloru oraz b) pseudo 12 koordynacyjny układ stanowiący najbliższe otoczenie wapnia w pozycji M1 (M: Ca).



Rys. 5.5. Układ warstwowy w strukturze rontorfitu utworzony przez poliedry $[\text{SiO}_4]$. Pionowa linia rozdziela poszczególne warstwy (M: Ca). Model warstw przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (010).

Podjednostki $[\text{MO}_6]$ w całej strukturze rontorfitu rozmieszczone są w sposób naprzemienny. Powoduje to, że każdy tetraedr $[\text{SiO}_4]$ dzieli dwa wierzchołki z podjednostkami wapniowymi tworząc charakterystyczny dla rontorfitu, układ warstw (Rys. 5.5.). Czwarty wierzchołek każdego tetraedru krzemowo-tlenowego uczestniczy w łączeniu podjednostek wapniowych z górnymi i dolnymi warstwami. Układ bipiramidy dzieli krawędzie ze sobą, a także z innymi wielościanami wypełniając pustki strukturalne w sieci krystalicznej składającej się z tetraedrów (Si, Mg) i oktaedrów Ca tworząc trójwymiarową sieć przestrzenną (Rys. 5.5.).

5.5. Struktura krystaliczna, a domieszkowanie

Obecność kationów wapnia w dwóch różnych pozycjach (Rys. 5.3., 5.4., 5.5.) powoduje, że struktura rontorfitu stała się obiektem zainteresowania wielu badaczy. Wynika to stąd, że dwie różne pozycje wapnia stosunkowo łatwo ulegają podstawieniu w wyniku domieszkowania pierwiastkami posiadającymi niepełną powłokę 4f z grupy ziem rzadkich (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Cr^{2+} , Sr^{2+}) [3, 4, 5]. Okazało się, że obecność tego typu domieszek znacząco wpływa na wzrost własności luminescencyjnych takich układów [12, 13, 14]. Ważnym czynnikiem przy poszukiwaniu najbardziej wydajnych luminoforów opartych o strukturę rontorfitu było przede wszystkim określenie, którą pozycję (M1 lub M2) powinien obsadzić pierwiastek domieszkowany i jak to podstawienie wpłynie na zmiany lokalnej dystorsji w obrębie oktaedrów wapniowych. Pokazano, że obsadzenie pozycji M1 przez domieszkę nie wpływa na zmianę symetrii w obrębie $[\text{CaO}_6]$, która

pozostaje bliska oktaedrycznej. W takim przypadku obserwowano tylko niewielką dystorsję powodującą degenerację orbitali 5d i rozszczępienie poziomów energetycznych na e_g oraz t_{2g} . Jeżeli jednak pierwiastek obsadzał pozycję M2 o symetrii C_1 wtedy obserwowano znaczną deformację oktaedru $[CaO_6]$. Konsekwencją takiego zachowania jest silne skomplikowanie poziomów energetycznych e_g i t_{2g} oraz znaczące poszerzenie pasma emisyjnego obserwowanego podczas badań luminescencyjnych. Prawdopodobieństwo transferu energii pomiędzy dwoma centrami luminescencji będzie w takim przypadku silnie zależało od odległości pomiędzy nimi [26]. Stąd też obsadzenie pozycji M1 lub M2 przez domieszkowany pierwiastek wpływa na pojawienie się dwóch różnych centrów emisyjnych [27] wskazując na duży potencjał aplikacyjny minerałów o strukturze podobnej do rondorfitu.

5.6. Badania wykonane w oparciu o spektroskopię wibracyjną

Badania rentgenograficzne pokazały, że w strukturze rondorfitu kationy występują w postaci poliedrów $[SiO_4]$, $[MgO_4]$ oraz $[CaO_6]$. Każda taka podjednostka strukturalna charakteryzuje się specyficznym typem drgań normalnych, którym przypisuje się pasma obserwowane na widmach w podczerwieni oraz Ramanie przy innych liczbach falowych. Wynika to z różnej siły wiązania oraz typu atomu (różna masa, promień jonowy) tworzącego dany polier [28]. W rezultacie widmo rondorfitu jest na tyle charakterystyczne, że każdy pierwiastek obcy lub domieszka może być w stosunkowo łatwy sposób zidentyfikowana na podstawie analizy widma oscylacyjnego. Stąd też charakterystyka widma rondorfitu stanowi ważny element diagnostyczny i wskaźnikowy pomagający ocenić już na wstępnym etapie badań, z jakiego typu minerałem pracujemy.

Charakterystyka spektroskopowa na podstawie teorii grup

Izolowany tetraedr krzemowo-tlenowy o symetrii T_d charakteryzuje się obecnością 9 drgań normalnych, które można podzielić na 4 podstawowe typy drgań ze względu na ich symetrię. W oparciu o analizę grupy ilorazowej, drgania w obrębie $[SiO_4]$ aktywne w podczerwieni i spektroskopii Ramana można opisać przy pomocy reprezentacji nieprzewiedlnych w postaci: $\Gamma_{red(SiO_4)} = A_u + A_g(R) + E_u + E_g(R) + 3F_g(R) + 3F_u(IR)$ (R = drgania aktywne w Ramanie; IR = drgania aktywne w podczerwieni). Pozostałe

drgania o symetrii A_u, E_u nie są aktywne w obu rodzajach spektroskopii, natomiast drgania F_g związane są z rotacjami tetraedru, zatem nie występują w cieple stałym.

Jak pokazują analizy widm wibracyjnych i obliczenia teoretyczne słabe pasma obserwowane na widmie rozproszenia Ramana powyżej 950 cm^{-1} oraz pasma o dużej intensywności na widmie podczerwieni w zakresie $1200\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od potrójnie zdegenerowanych anty-symetrycznych drgań ν_3 (typ symetrii F_g i F_u) rozciągających wiązanie Si-O. Rozciągające drgania symetryczne ν_1 (typ symetrii A_g) związane z Si-O zlokalizowane są natomiast w zakresie $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Z kolei pasma przy niższych liczbach falowych pomiędzy $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od potrójnie zdegenerowanych anty-symetrycznych drgań deformacyjnych ν_4 (typ symetrii F_u i F_g), związanymi z deformacją kątów Si-O-Si [31, 32]. Podwójnie zdegenerowane symetryczne drgania deformacyjne ν_2 (typ symetrii E_g), również prowadzące do deformacji O-Si-O, występują w zakresie $500\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.

Nietypowa tetraedryczna koordynacja $[\text{MgO}_4]$ o symetrii T_d generuje 9 drgań normalnych, ale ze względu na charakter i otoczenie chemiczne całej podjednostki spodziewamy się tylko dwóch podstawowych typów drgań ze względu na ich symetrię, co można opisać przy pomocy $\Gamma_{red}(\text{MgO}_4) = F_g(R) + F_u(IR)$ (R = drgania aktywne w Ramanie; IR = drgania aktywne w podczerwieni). Wynika to ze współdzielenia atomów tlenu (O_4) przez krzem i magnez, co w efekcie prowadzi do tworzenia silniejszych wiązań z krzemem aniżeli z magnezem. Przewidywania teoretyczne potwierdzają, że obserwowane na widmach eksperymentalnych w zakresie $620\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ pasma związane są z anty-symetrycznymi, rozciągającymi drganiami ν_3 (typ symetrii F_g i F_u) w obrębie $[\text{MgO}_4]$. Przy niższych liczbach falowych, w zakresie $190\text{--}170\text{ cm}^{-1}$, na widmach podczerwieni należy spodziewać się drgań deformacyjnych ν_4 (typ symetrii F_u), podczas gdy na widmach rozproszenia Ramana drgania ν_4 (typ symetrii F_g) będą obserwowane w zakresie $170\text{--}130\text{ cm}^{-1}$.

Pełna analiza struktury rondorfitu (symetria T_d) przeprowadzona w oparciu o teorię grup pozwoliła wyznaczyć oscylacyjną reprezentację nieprzywiedlną minerału w postaci

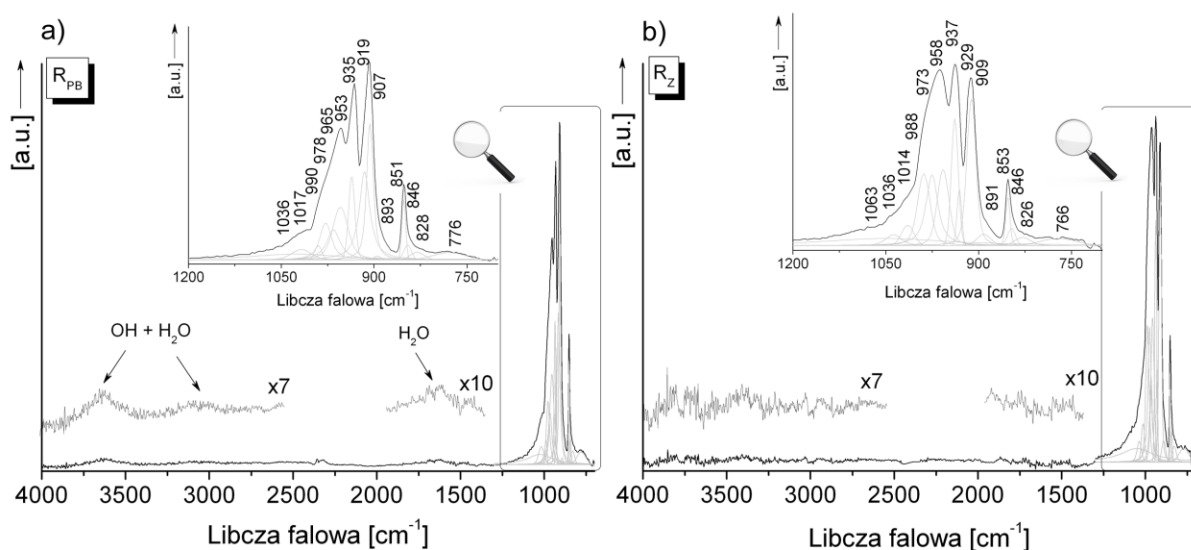
$$\Gamma_{red} = 6A_g(R) + 6E_g(R) + 21F_g(R) + 8A_u + 8E_u + 26F_u(IR).$$

Uzyskany wynik pokazuje, że na widmach podczerwieni spodziewanych jest 26 drgań ($26F_u$), podczas gdy w przypadku spektroskopii rozproszenia Ramana możliwe są 33 drgania oscylacyjne ($6A_g + 6E_g + 21F_g$). Pozostałe typy drgań (A_u, E_u) są optycznie

nieaktywne i nie powinny być brane pod uwagę w trakcie analizy spektroskopowej przy założeniu idealnej struktury krystalicznej. Ze względu jednak na wpływ pola krystalicznego można spodziewać się, że drgania o tego typu symetrii także znajdą odzwierciedlenie na widmach eksperymentalnych [29, 31].

Charakterystyka spektroskopowa oparta o eksperyment

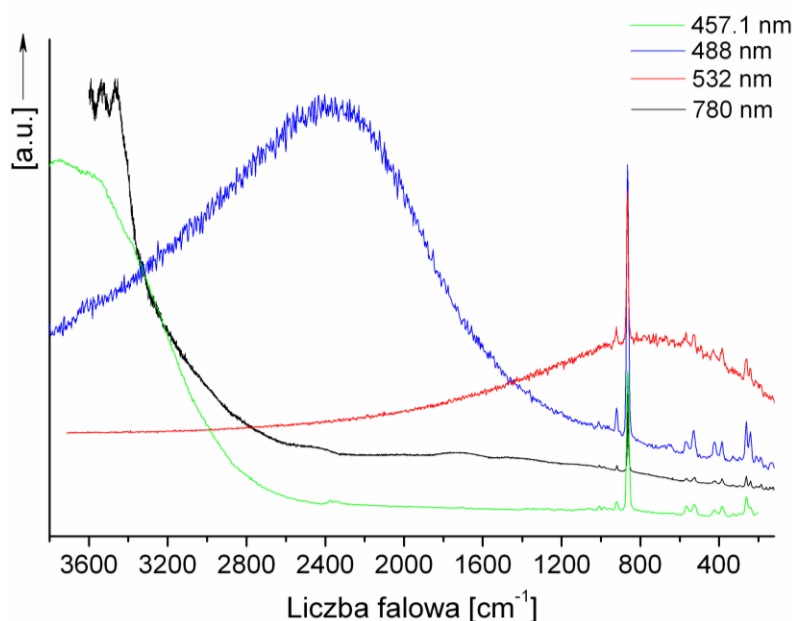
Niewielkie rozmiary kryształów rondorfitu (50-60 μm) sprawiły, że pomiary widm w podczerwieni były znacznie utrudnione i nawet przy zastosowaniu mikroskopu, widma charakteryzowały się wysokim poziomem szumów. Dodatkowym utrudnieniem podczas analizy pasm związanych z grupami hydroksylowymi i cząsteczkami wody była duża szerokość połówkowa tych pasm. Z tych powodów metodę spektroskopii w podczerwieni wykorzystano jedynie do potwierdzenia obecności tych grup w strukturze (Rys. 5.6.). Główną część rozważań nad obecnością i rolą wiązań wodorowych w strukturze oparto o pomiary oraz analizę widm rozproszenia Ramana.



Rys. 5.6. Widma odbiciowe w podczerwieni otrzymane dla a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu w zakresie 4000-700 cm^{-1} . Zakres 4000-2550 cm^{-1} oraz 1900-1400 cm^{-1} został powiększony w celu zobrazowania obecności w strukturze minerałów grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody.

Z uwagi na obecność silnej fluorescencji początkowe pomiary ramanowskie wykonano wykorzystując różne długości wzbudzającej linii lasera (780 nm, 532 nm, 488 nm, 457.1 nm), co pozwoliło na określenia odpowiedniej długości fali, przy której możliwe były dalsze pomiary oraz analizy spektroskopowe. Pokazano, że najlepszy stosunek sygnał-szum, umożliwiający analizę spektralną regionu związanego z drganiami

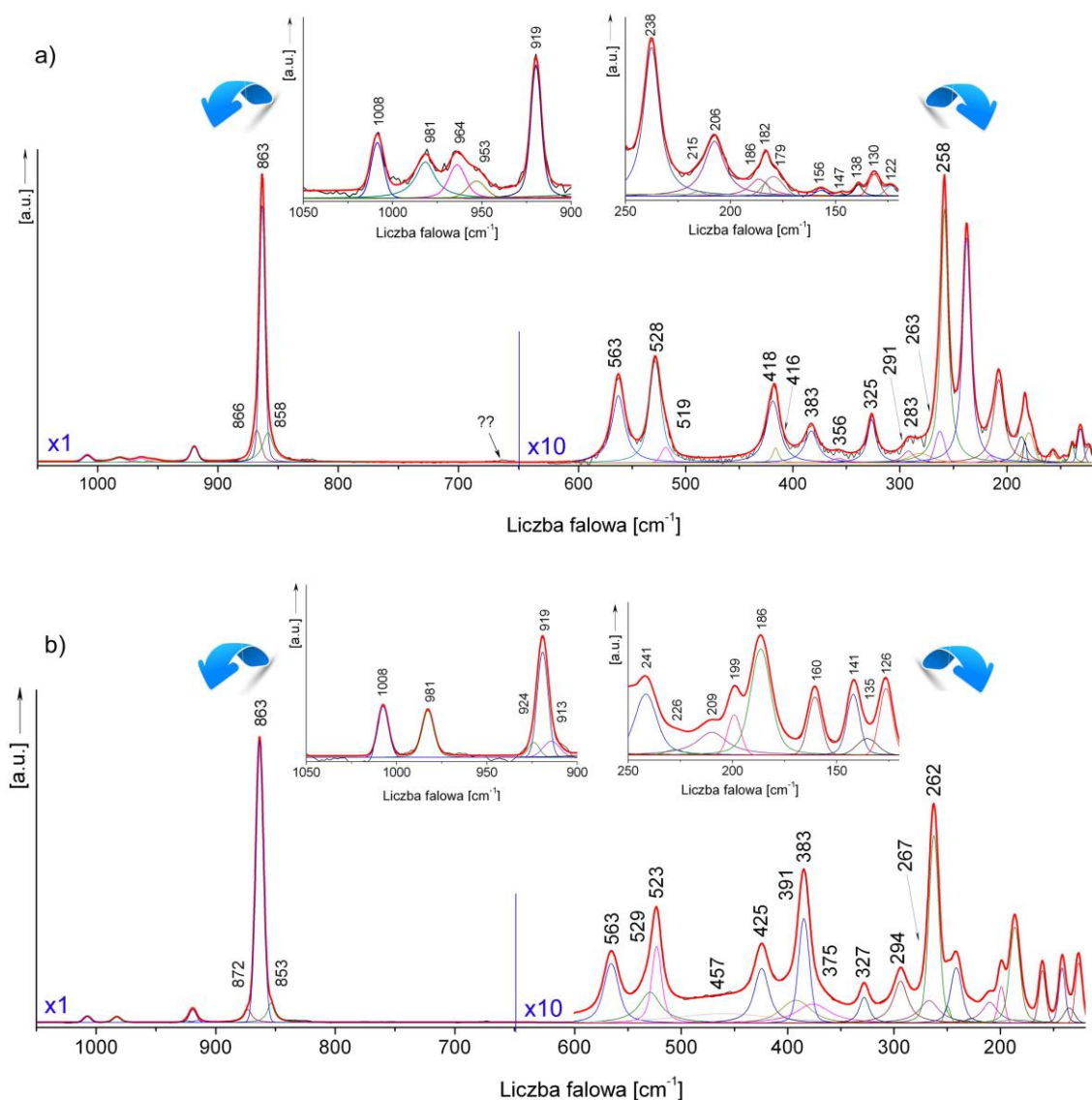
grup hydroksylowych (zakres $4000\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$), zaobserwowano przy wzbudzeniu linią lasera $\lambda = 488\text{ nm}$ (Rys. 5.7.). Wybór tej linii wzbudzającej pozwolił na analizę zarówno pomarańczowo-brunatnej oraz zielonej odmiany rondorfitu. Szczegółową analizę widma rondorfitu w zakresie $1100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ wykonano natomiast dla pomarańczowo-brunatnej odmiany minerału (Rys. 5.8.), z uwagi na bardzo duże podobieństwo widm ramanowskich obu odmian w tym zakresie spektralnym.



Rys. 5.7. Widma rozproszenia Ramana wykonane na kryształach pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu przy różnych wzbudzających liniach lasera.

Region widma w zakresie $1100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na obecność tylko jednego silnego pasma przy 863 cm^{-1} oraz szeregu pasm o niewielkiej intensywności zlokalizowanych przy wysokich liczbach falowych z tego przedziału częstości. Najbardziej charakterystyczne pasmo przy 863 cm^{-1} związane jest z drganiami $\nu_1 (A_g)$ w obrębie $[\text{SiO}_4]$. Pasma o podobnej intensywności zostało także opisane w oliwinie (Mg_2SiO_4) [33], któremu przypisano drgania pomiędzy Si-O(-Mg) w bliskim sąsiedztwie podjednostek krzemowo-tlenowych oraz magnezowo-tlenowych. Niewielka szerokość połówkowa (FWHD $\sim 7\text{ cm}^{-1}$) tego pasma oraz niewielka liczba pasm w ogólności wskazuje na wysoką symetrię całej struktury krystalicznej rondorfitu. Dodatkowo obecność dwóch mało intensywnych pasm przy $858, 866\text{ cm}^{-1}$, związanych z drganiami $\nu_1 (F_g)$ w obrębie Si-O, może wskazywać na lokalne zaburzenie w strukturze wynikające z wpływu pola krystalicznego minerału. Pasma o niewielkiej intensywności zlokalizowane przy $1008, 981, 964, 953\text{ i }919\text{ cm}^{-1}$ pochodzą natomiast od drgań $\nu_3 (A_g, F_g, E_g)$, w trakcie których

zmienia się długość wiązań Si-O. Nietypowa struktura krystaliczna rondorfitu odzwierciedla się także w postaci braku pasm poniżej 858 cm^{-1} . Warto jednak zauważyć, że szerokie pasmo o niewielkiej intensywności zlokalizowane przy 665 cm^{-1} może być związane z drganiami pochodzącymi od wolnej grupy krzemianowej występującej w strukturze minerału.



Rys. 5.8. Widma rozproszenia Ramana a) pomarańczowo-brunatnej oraz b) zielonej odmiany rondorfitu w zakresie $1050\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ uzyskane przy wzbudzeniu linią laserową $\lambda = 488\text{ nm}$. Pasma w zakresie $600\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ zostały powiększone (10x) w celu pełniejszego zobrazowania pasm obserwowanych w eksperymencie.

Widma rozproszenia Ramana w zakresie $600\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ zdominowane są głównie przez pasma o podobnej, niewielkiej intensywności. Pasma obserwowane przy 563 cm^{-1} pochodzi od drgań deformacyjnych ν_4 (typ symetrii A_g), podczas gdy przy 528 cm^{-1}

związane jest z drganiami ν_2 w obrębie podjednostek $[\text{MgO}_4]$ i $[\text{SiO}_4]$ (typ symetrii E_g). Niektórzy autorzy badający syntetyczną odmianę rondorfitu przypisywali tym dwóm pasmom drgania związane z obecnością krzemu występującego swobodnie w obrębie tetraedru $[\text{SiO}_4]$ [11]. Niżej położone pasmo przy 519 cm^{-1} , o niewielkiej intensywności także pochodzi od drgań ν_2 pomiędzy Mg-O w obrębie $[\text{MgO}_4]$ oraz Si-O w $[\text{SiO}_4]$, ale należy do drgań o symetrii F_g . Z kolei pasma poniżej 500 cm^{-1} związane są z drganiami sieci, w tym z ruchami translacyjnymi oraz rotacyjnymi całych podjednostek strukturalnych. I tak pasmom przy $418, 416\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drgania łamiące Ca-O-Ca oraz ν_4 w obrębie grup $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{MgO}_4]$ posiadające symetrię F_g , podczas gdy pasmu położonemu przy 383 cm^{-1} - drgania o charakterze rotacyjnym podjednostki $[\text{SiO}_4]$ (typ symetrii E_g). Niektórzy autorzy sugerują, że przy 383 cm^{-1} leżą pasma związane z ruchami rotacyjnymi w obrębie $[\text{MgO}_4]$ [34]. Pozostałe pasma obserwowane przy $325, 291, 283$ oraz 263 cm^{-1} pochodzą od drgań łamiących w obrębie O-Ca-O jak również od ruchów podjednostek $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{MgO}_4]$ w obrębie całego pentameru $\text{Si}_4\text{MgO}_{16}$ [34].

Przy niskich liczbach falowych pojawiają się dwa pasma o maksimach przy 258 i 238 cm^{-1} , którym autorzy przypisują drgania związane z ruchami translacyjnymi Ca-Cl-Ca, O-Si-O oraz O-Mg-O [35]. Najbardziej istotne z punktu widzenia strukturalnego wydaje się jednak być pojawienie się pasm związanych z drganiami Ca-Cl-Ca. Wskazuje to na nierównowagowe położenie chloru względem atomów wapnia w pustce strukturalnej, sprzyjające tworzeniu słabego wiązania Ca-Cl. Potwierdzeniem tej hipotezy może być obecność pasm o niewielkiej intensywności zlokalizowanych przy $206, 186, 182$ i 179 cm^{-1} , którym przypisuje się drgania w obrębie Cl-Ca-Cl [35]. Niestety zakres ich występowania pokrywa się z zakresem drgań związanych z O-Ca-O, z ruchami translacyjnymi oraz rotacyjnymi w obrębie kompleksu $[\text{MgSi}_4\text{O}_{16}]$.

Widma rozproszenia Ramana nie zawierają jednak wyraźnie zaznaczonych pasm w regionie $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, w którym oczekuje się pasm pochodzących od rozciągających drgań O-H, a związanych z grupami hydroksylowymi oraz cząsteczkami wody. Z tych powodów pomiary ramanowskie uzupełniono o analizy widm w podczerwieni ze szczególnym uwzględnieniem regionów $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ oraz $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 5.6.). Widmo pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu pokazało obecność pasma o niewielkiej intensywności z maksimum w pobliżu 3650 cm^{-1} , które może świadczyć o obecności „wolnych” grup OH nieuczestniczących w tworzeniu wiązań wodorowych [36, 37]. Wynik ten można uznać za potwierdzenie wcześniejszych wniosków sugerujących, że grupy hydroksylowe w stosunkowo łatwy sposób podstawiają

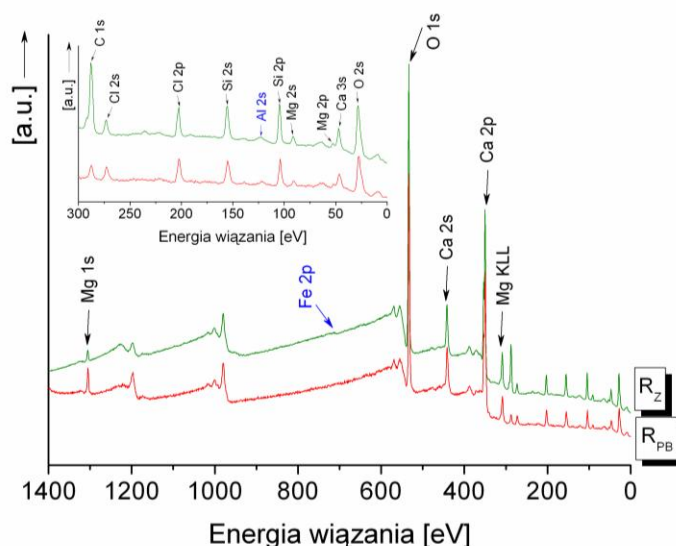
w strukturze rondorfitu jony chloru znajdujące się w centrum pustki strukturalnej; co obrazuje schemat $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ [1, 16]. Obecność pasm w pobliżu 3000 cm^{-1} oraz 1600 cm^{-1} na widmie R_{PB} może także wskazywać na obecność powierzchniowo lub luźno związanych ze strukturą rondorfitu cząsteczek wody. W przypadku R_Z widma podczerwieni nie zawierają żadnych pasm, które mogłyby wskazywać na obecność grup OH, ani cząsteczek wody czego efektem jest całkowite obsadzenia pozycji X w pustkach strukturalnych przez jony chloru.

5.7. Badania wykonane w oparciu o spektroskopię fotoemisyjną

Obecność naturalnej fluorescencji zaobserwowanej w trakcie pomiarów ramanowskich było pretekstem, aby bliżej przyjrzeć się strukturze elektronowej pierwiastków tworzących badane minerały. W tym celu wykorzystano spektroskopię fotoelektronów (XPS), która umożliwia nie tylko wyznaczenie składu atomowego, ale pozwoliła przyjrzeć się bliżej otoczeniu chemicznemu atomów oraz określić wpływ podstawień izomorficznych na własności fizykochemiczne minerału. Rezultaty pomiarów składu chemicznego uzyskane z XPS uzupełniono dodatkowo o pomiary składu wykonane na tych samych ziarnach z wykorzystaniem fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRF). Warto tutaj podkreślić, że technika XPS dostarcza informacji tylko z powierzchni materiału (z głębokości ok. 3-4 nm), podczas gdy metoda XRF jest bardziej objętościowo czuła (sygnał pochodzi od atomów leżących na głębokości od kilku μm do kilku mm). Próbkę po pomiarach objętościowych XRF została złamana w komorze spektrometru XPS, w warunkach wysokiej próżni ($\sim 10^{-6}$ mbar) w celu wyeliminowania powierzchniowych kontaminacji innymi pierwiastkami (adsorpcja powierzchniowa).

Widma przeglądowe wykonane dla pomarańczowo-brunatnej oraz zielonej odmiany rondorfitu pokazały poziomy rdzeniowe głównych pierwiastków charakterystycznych dla obu minerałów, oraz dwóch pierwiastków stanowiących jego domieszki: glin oraz żelazo (Rys. 5.9.). Stwierdzono również obecność węgla stanowiącego zanieczyszczenie próbki, a trudnego do wyeliminowania nawet w warunkach próżniowych. Wynika to stąd, że węgiel jako pierwiastek budujący materię organiczną jest niezwykle powszechny w środowisku, a przy tym łatwo osadza się na powierzchni badanych materiałów.

Pomiary wykonano w kilku miejscach próbek, co pozwoliło potwierdzić jednorodność chemiczną obu minerałów. Ma to duże znaczenie w przypadku badań własności fizykochemicznych, poddanych analizie kryształów.



Rys. 5.9. Widmo przeglądowe XPS otrzymane dla pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu uzyskane przy wzbudzeniu linią AlK_{α} .

Składy chemiczne obu odmian rondorfitu wyznaczone na podstawie pomiarów XPS i XRF są w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi przy wykorzystaniu metody EPMA (Tabela 5.1., 5.2.). Zestawienie wyników pomiarów składu chemicznego oraz stosunków wagowych, obliczone dla poszczególnych pierwiastków, zestawiono w Tabelach 5.6. oraz 5.7.

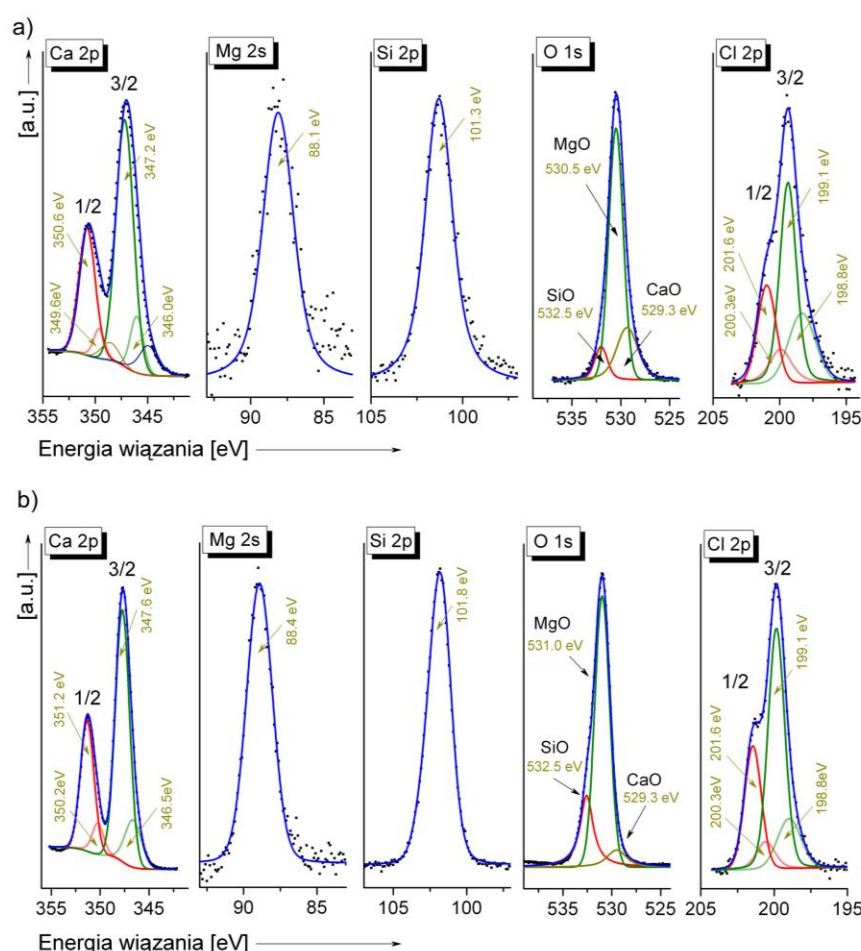
Objęściowy skład chemiczny [wt. %]							
	Ca	Mg	O	Si	Cl	Al	Fe
R_Z	22.28	2.08	56.74	9.97	3.26	1.06	0.12
R_{PB}	22.47	2.30	60.02	10.24	4.50	0.34	0.12
Powierzchniowy skład chemiczny [wt. %]							
	Ca	Mg	O	Si	Cl	Al	Fe
R_Z	21.91	2.38	57.95	11.60	4.33	1.93	0.11
R_{PB}	20.02	2.81	59.78	12.73	3.80	0.56	0.15

Tabela 5.6. Objęściowa (XRF) oraz powierzchniowa (XPS) analiza chemiczna uzyskana dla kryształów P_{RB} oraz P_Z . Dokładność uzyskanych wyników była na poziomie 0.01 %.

Objęściowe stosunki wagowe								
	O/Ca	O/Mg	O/Si	O/Cl	Al/Si	Al/Mg	Fe/Si	Fe/Mg
R_Z	2.56	29.58	5.76	19.53	0.11	0.51	0.01	0.07
R_{PB}	2.67	26.22	5.86	13.34	0.03	0.15	0.01	0.05
Powierzchniowe stosunki wagowe								
	O/Ca	O/Mg	O/Si	O/Cl	Al/Si	Al/Mg	Fe/Si	Fe/Mg
R_Z	2.64	24.35	5.00	13.38	0.17	0.81	0.01	0.05
R_{PB}	2.99	21.27	4.70	15.73	0.04	0.20	0.01	0.05

Tabela 5.7. Objęściowe (XRF) i powierzchniowe (XPS) stosunki wagowe uzyskane dla kryształów P_{RB} oraz P_Z .

Wyniki eksperymentalne XPS pokazały, że stosunek koncentracji O/Ca dla obu próbek jest o około 3% wyższy niż wyznaczony metodą XRF, podczas gdy stosunki O/Mg oraz O/Si uzyskane dla warstwy powierzchniowej (XPS) są około 18% niższe niż zmierzone w objętościowym pomiarze wykonanym spektroskopią XRF (Tabela 5.6. i 5.7.). Może to sugerować niejednorodny rozkład pierwiastków w całej strukturze krystalicznej minerałów, ale jest prawdopodobnie efektem związanym ze zmianami składu na powierzchni. Niedobór lub nadmiar ładunku przy powierzchni w odniesieniu do objętości materiału, może wynikać z różnej koncentracji kationów trójwartościowych (Al^{3+} , Fe^{3+}) podstawiających kationy dwuwartościowe (Mg^{2+}) lub czterowartościowe (Si^{4+}). W efekcie w strukturze rondorfitu pojawiają się tzw. pułapki elektronowe, które mogą wpływać na własności fizykochemiczne minerału.



Rys. 5.10. Widma energetyczne XPS poziomów rdzeniowych atomów Ca 2p, Mg 2s, Si 2p, O 1s, Cl 2p otrzymane dla a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu.

Widma poziomów rdzeniowych Ca 2p, Mg 2s, Si 2p, O 1s i Cl 2p pomarańczowo-brunatnej oraz zielonej odmiany rondorfitu zilustrowano na Rys. 10. W przypadku

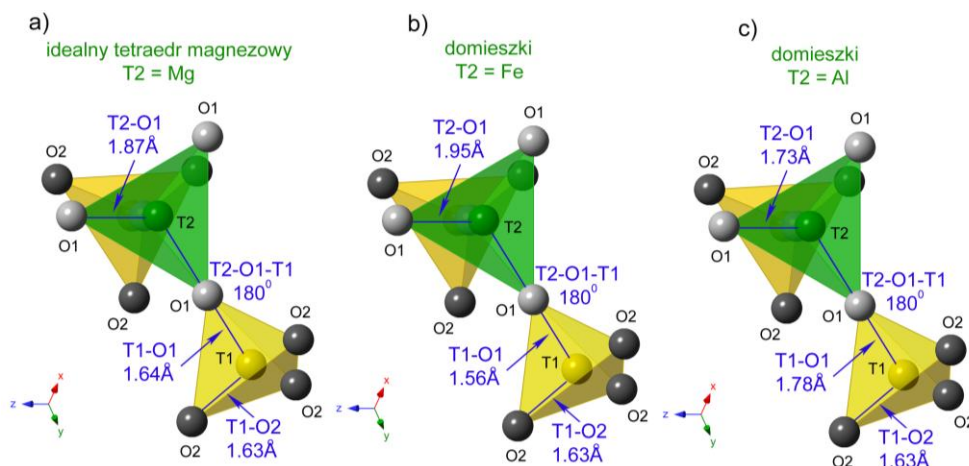
rondorfitu tlen koordynuje magnez, krzem oraz wapń. Stąd też, linia fotoemisyjna O 1s ulega rozdzieleniu na trzy komponenty (Rys. 5.10.), z których pierwszy przy 529.3 eV pochodzi od CaO [38, 39], drugi obserwowany przy 531.0 eV związany jest z MgO [40], podczas gdy trzeci z maksimum przy 532.5 eV odpowiada energii wiązania Si-O w kwarcu [41, 42]. Badania krystalochemiczne pokazują, że krzem najczęściej koordynowany jest przez cztery atomy tlenu, podczas gdy wapń przez sześć. Z kolei magnez ze względu na swoją wartościowość, może być koordynowany zarówno przez cztery (układ tetraedryczny obserwowany np. w spinelach [43]) lub sześć (układ oktaedryczny obserwowany m.in. w peryklazach [44], forsterycie [45], merwinicie [46], diopsydzie [47]) atomów tlenu, co wpływa na jego energię wiązania oraz położenie linii fotoemisyjnych na widmach XPS [42]. W przypadku obu badanych minerałów położenie maksimum linii Mg 2s (88.1 eV - R_{PB} , 88.4 eV - R_Z) występuje przy energii wiązania niższej o 2 eV aniżeli w forsterycie Mg_2SiO_4 , w którym magnez występuje w koordynacji oktaedrycznej [41, 45]. Stąd też magnez w strukturze rondorfitu będzie koordynowany przez cztery, a nie jak w większości minerałów krzemianowych przez sześć atomów tlenu [1, 15].

Widma przeglądowe XPS oraz pomiary składu wykonane przy pomocy XRF pokazały, że w obu próbkach obecne są niewielkie ilości kationów glinu oraz żelaza, które mogą podstawiać jony Si^{4+} albo Mg^{2+} . Warto wspomnieć, że w minerałach krzemianowych typowe jest podstawienie izomorficzne typu $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ wprowadzające do struktury krystalicznej minerału niedobór elektronów (domieszka akceptorowa) [41]. W przypadku rondorfitu pozycja linii fotoemisyjnej magnezu (Mg 2s) oraz krzemu (Si 2p), jak również stosunki koncentracji Al/Si i Al/Mg, wskazują na inny typ podstawień izomorficznych. Potwierdzeniem tej hipotezy jest fakt, że tetraedrycznie koordynowany magnez jest bardziej podatny na podstawienia izomorficzne, co potwierdzają wcześniejsze badania wykonane dla kryształów naturalnego rondorfitu z regionu Eifel czy też kryształów syntetycznych [1, 12]. Podstawienie typu $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ jest także dobrze widoczne, o czym świadczy analiza stosunków wagowych uzyskanych na podstawie pomiarów XPS, gdzie stosunek Al/Si wynosi około 0.17 dla odmiany R_Z i ok. 0.04 dla R_{PB} , podczas gdy stosunki wagowe Al/Mg wynoszą odpowiednio: ≈ 0.81 dla R_Z oraz ≈ 0.20 dla R_{PB} . Podobne rezultaty dostarczają dane uzyskane na podstawie pomiarów XRF pokazujące niższe stosunki Al/Si ≈ 0.11 (R_Z) i 0.03 (R_{PB}) w porównaniu do Al/Mg ≈ 0.51 (R_Z) i 0.15 (R_{PB}) (Tabela 5.7.). W efekcie, obserwuje się przesunięcie linii Mg 2s w kierunku niższej energii wiązania przy zachowaniu stałej wartości energii wiązania Si 2p (odpowiednio 101.4 i 101.8 eV dla R_Z i R_{PB}). W przypadku obu linii fotoemisyjnych energie wiązania są

zbliżone do położenia linii Mg 2s i Si 2p w forsterycie gdzie podstawienie izomorficzne $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ nie występuje [41]. Podobne obserwacje wykonano dla żelaza, dla którego stosunek Fe/Mg jest sześć razy wyższy niż w przypadku Fe/Si (Tabela 5.7.). Wyższe wartości stosunków Al/Mg i Fe/Mg w porównaniu do wartości Al/Si i Fe/Si potwierdzają, że w strukturze badanych minerałów kationy magnezu obecne w pozycji tetraedrycznej dużo łatwiej będą ulegały podstawieniu przez kationy trójwartościowe aniżeli kationy krzemu. Co więcej, podstawienia tego typu wprowadzają do struktury rondorfitu dodatkowe elektrony (tzw. domieszka donorowa) [41].

Obecność kationów trójwartościowych w pozycji obsadzanej pierwotnie przez kationy dwuwartościowe może prowadzić do odkształcenia sieci w najbliższym otoczeniu atomu poprzez pojawienie się defektów strukturalnych (Rys. 5.11.). Defekty tego typu w strukturze rondorfitu wynikają z własności krystalochemicznych, głównie wartości promieni jonowych pierwiastków związanych z obsadzaniem pozycji T2 w strukturze, które wynoszą odpowiednio 0.66 Å (Mg^{2+}), 0.52 Å (Al^{3+}) oraz 0.74 Å (Fe^{3+}). Podstawienie glinu, który ma mniejszy promień jonowy niż magnez będzie prowadziło do skrócenia odległości T2-O1 przy jednoczesnym wydłużeniu T1-O1. Większy promień jonowy żelaza będzie powodował natomiast wydłużenie T2-O1 i skracanie T1-O1 w obrębie kompleksu pentamerowego. Ładunek w takim przypadku kompensowany będzie przez obecność kationu jednowartościowego Na^+ lub Li^+ , o zbliżonej koncentracji w strukturze jak atomy trójwartościowe. Podstawienia jonu trójwartościowego w pozycję dwuwartościowego mogą być także odpowiedzialne za pojawienie się w strukturze krystalicznej pułapek elektronowych. W efekcie nadmiarowy ładunek elektryczny, będzie ściągał elektrony w kierunku jonu trójwartościowego prowadząc do zaburzenia struktury elektronowej w jego pobliżu. Konsekwencją tego typu zachowania będzie zintensyfikowanie efektu emisji promieniowania elektromagnetycznego w postaci fluorescencji.

Badania XPS pokazały także wyższe wartości stosunku O/Cl dla R_Z , niż obserwowane dla R_{PB} . Sugeruje to wzbogacenie struktury krystalicznej w chlor, co mogłoby tłumaczyć zielone zabarwienie tej odmiany rondorfitu. Jednocześnie wynik ten wskazuje na możliwość potencjalnego wykorzystania pustek strukturalnych minerału do magazynowania chloru pochodzącego z procesów przemysłowych.

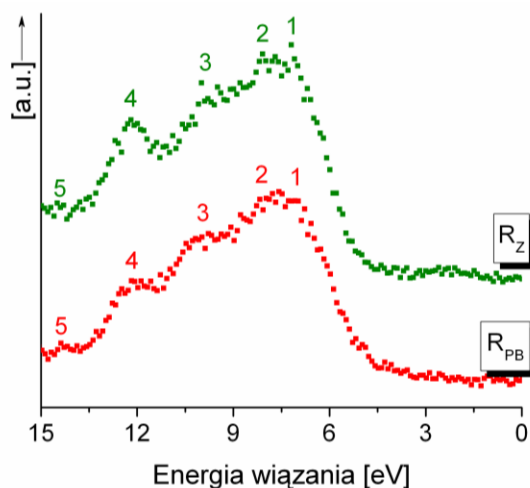


Rys. 5.11. Fragment kompleksu magnezowo-krzemianowego obecny w przypadku obsadzenia pozycji T2 przez a) magnez, b) żelazo oraz c) glin. Na modelach przedstawiono realne oraz teoretyczne odległości T2-O1, T1-O1 związane z obecnością jonów Mg^{2+} , Fe^{3+} oraz Al^{3+} (T1: Si, T2: Mg). Modele prezentujące fragment kompleksu pentamerowego przedstawiono w płaszczyźnie (111).

Wyniki pomiarów widm XPS pokazały również, że w obu badanych próbkach linia Cl 2p złożona jest z dwóch dubletów. W przypadku R_Z silniejszy dublet wykazuje maksima linii fotoemisyjnych zlokalizowane przy 199.1 eV i 201.6 eV, a słabszy - przy 198.6 eV i 200.3 eV, podczas gdy w przypadku R_{PB} linie Cl 2p przesunięte są o około 0.5 eV w kierunku wyższych energii wiązania (Rys. 5.10.). Obecność słabszego dubletu może wskazywać na obsadzanie niecentralnej pozycji X przez jony chloru obecne w pustce strukturalnej rondorfitu. Podobny efekt obserwuje się przypadku linii fotoemisyjnych Ca 2p gdzie dla R_{PB} silniejszy dublet Ca $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ (347.2 eV i 350.6 eV) związany jest z CaO [38, 39] podczas gdy słabszy dublet Ca $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ (349.6 eV i 346.0 eV) pochodzi w głównej mierze od jonowego charakteru wiązania Ca-Cl. [39, 48]. Podobnie jak w przypadku linii Cl 2p, linie fotoemisyjne wapnia obserwowane dla R_Z przesunięte są ku wyższym energii wiązania o około 0.5 eV.

Analiza pasma walencyjnego (VB) na przykładzie widma XPS

Odzwierciedleniem nietypowej struktury krystalicznej rondorfitu są wyniki analizy, pasma walencyjnego uzyskane na podstawie pomiarów widm XPS (Rys. 5.12.). Pomiary widma w zakresie energii pasma walencyjnego pozwoliły określić, które podjednostki w obrębie struktury rondorfitu będą najbardziej wrażliwe na zmiany strukturalne zachodzące m.in. pod wpływem działania temperatury.



Rys. 5.12. Pasma walencyjne uzyskane na podstawie pomiarów XPS dla pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz zielonej (R_Z) odmiany rondonitu.

W celu wykonania jakościowej interpretacji zarejestrowanych widm w zakresie pasma walencyjnego obu odmian rondonitu wykonano eksperymentalną oraz teoretyczną analizę struktury elektronowej tetraedrycznie koordynowanych jonów Mg^{2+} , Si^{4+} , które wydają się być odpowiedzialne za własności fizykochemiczne minerału [49, 50]. Podczas analizy VB uwzględniono także jony Al^{3+} ze względu na ich podwyższoną zawartość w strukturze (Tabela 5.1., 5.2., 5.6.).

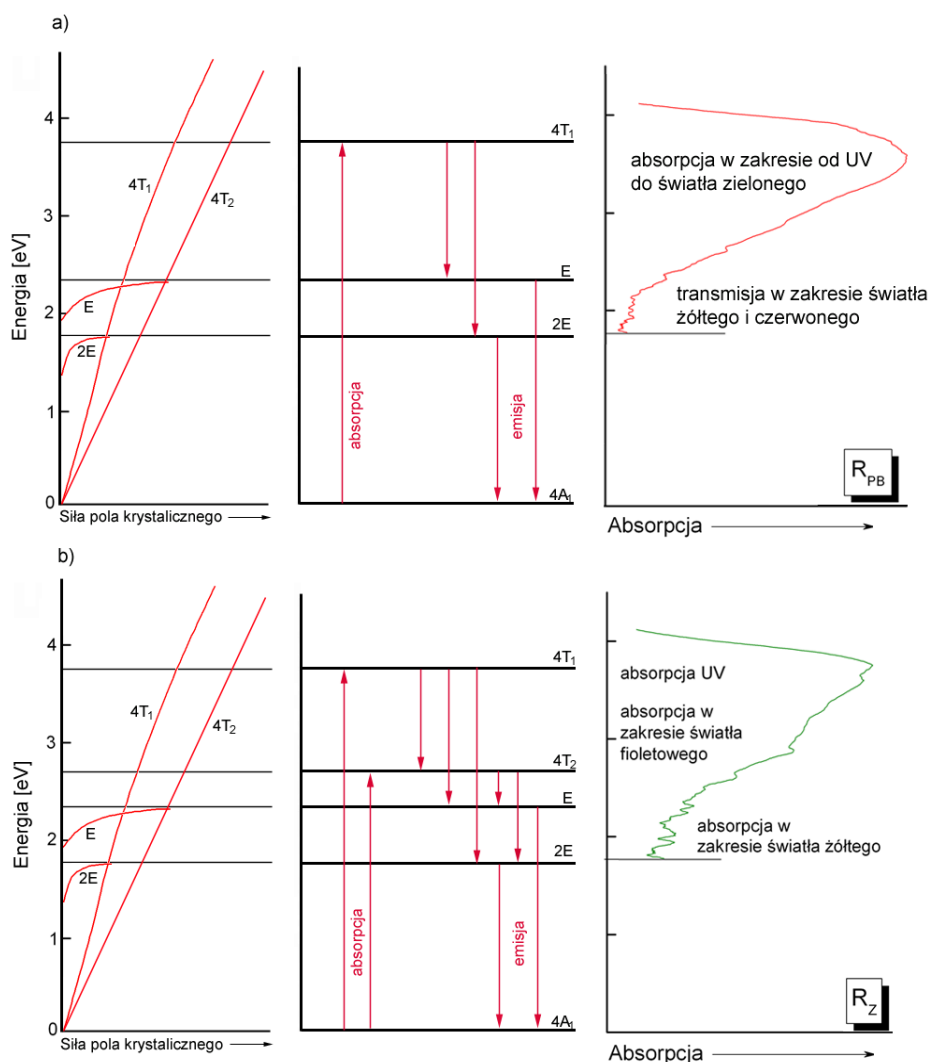
Dla obu odmian rondonitu niewiążące ($1t_1$, $5t_2$, $1e$) orbitale O 2p, przy niewielkim udziale orbitali Si 3p oraz Si 3d tworzących podjednostkę $[SiO_4]$, dają wkład do pasm oznaczonych na widmach jako 1 i 2, a obserwowanych przy 7 eV oraz 9 eV [41, 49, 50]. Obliczenia teoretyczne przedstawione w literaturze podają także, że przy tych samych energiach wiązania obserwuje się pewien udział niewiążących orbitali Al 2p i Al 2s wchodzących w skład podjednostki $[AlO_4]$ [49]. Dodatkowo, w przypadku podjednostki $[MgO_4]$ analiza orbitali molekularnych wskazuje na niewielki udział orbitali niewiążących ($1t_1$, $5t_2$, $1e$) oraz wiążących ($4t_2$, $5a_1$) pochodzących od Mg 2p oraz Mg 2s, które również wchodzi w skład pasm 1 oraz 2. Warto wspomnieć, że nietypowa koordynacja magnezu powoduje, że orbitale niewiążące oraz wiążące Mg 2s leżą w wąskim przedziale energii rzędu ~ 2 eV. W efekcie, obserwowane na widmie XPS pasma 3 oraz 4 będą pochodziły już tylko od σ -wiążących orbitali $5a_1$ oraz $4t_2$, utworzonych pomiędzy O 2p - Si 3p oraz O 2p - Al 2p, podczas gdy pasmo 5 będzie związane z udziałem orbitali Si 3s i O 2p. W R_Z i R_{PB} wspomniane wyżej pasma występują przy energiach 10 eV, 12 eV oraz 14 eV. Najniżej leżące orbitale molekularne $3t_2$, $4a_1$ (20-25 eV) pochodzą od niewiążących orbitali

atomowych O 2s, Si 3p, Si 3s jak również orbitali Al 2p [49, 50]. Ponadto, przedstawione w literaturze wyniki pokazują, że najważniejszą rolę w strukturze elektronowej minerałów krzemianowych odgrywają wiązania Si-O związane z orbitalami $5a_1$ oraz $4t_2$ [50]. Stąd też, najbardziej podatne na zmiany strukturalne wydają się być σ -wiązujące orbitale w obrębie podjednostki $[\text{SiO}_4]$.

5.8. Analiza barwy

Pochodzenie barwy minerału bardzo często powiązane jest z obecnością defektów strukturalnych (defekty *Schotky'ego*, *Frenkla*) powstających w wyniku domieszkowania struktury krystalicznej innymi pierwiastkami [51, 52, 53, 54, 55]. Barwa minerału może być także wynikiem obecności w strukturze krystalicznej pierwiastków tj. Cu, Ni, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ti [51, 52]. Warto tutaj podkreślić, że większość minerałów, w których strukturze nie obserwuje się obecności defektów lub specyficznych pierwiastków, jak bezbarwna. Badania EPMA, XPS oraz XRF wskazują, że w przypadku rondorfitu w jego strukturze obecne są tylko niewielkie koncentracje domieszek Al^{3+} oraz Fe^{3+} , które nie powinny w istotny sposób wpływać na własności fizyczne, strukturalne czy też fizykochemiczne minerału. Badania rentgenograficzne pokazały, że struktura rondorfitu jest strukturą idealną pozbawioną defektów strukturalnych, a zatem należałoby się spodziewać, że badane minerały powinny należeć do grupy minerałów bezbarwnych. Wskazówką w tym kierunku są własności optyczne syntetycznych odmian rondorfitu, które są bezbarwne [11]. Pozostaje, zatem pytanie o naturę pochodzenia obserwowanej makroskopowo barwy pomarańczowo-brunatnej oraz zielonej. Należy zastanowić się czy barwa jest wynikiem lokalnych zmian strukturalnych związanych z obecnością domieszek glinu, żelaza czy też chloru, a może z obecnością specyficznych podjednostek strukturalnych obecnych w strukturze minerału?

Odpowiedzią na powyższe pytanie mogą być wyniki badań widm absorpcyjnych rondorfitu wykonanych przy pomocy spektroskopii UV-Vis połączone z analizą pola krystalicznego i jego wpływu na widma absorpcyjne (Rys. 5.13.).



Rys. 5.13. Wpływ pola krystalicznego na widma absorpcyjne a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondonitu.

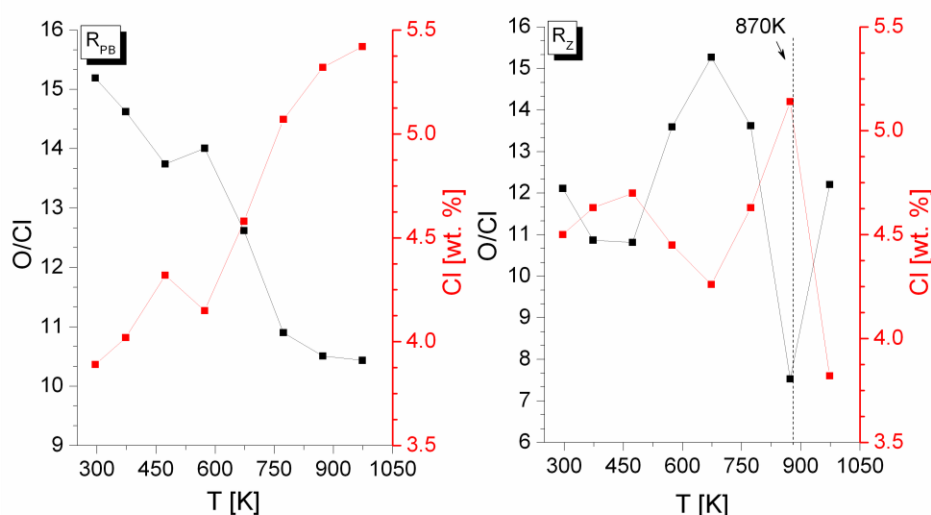
Okazuje się, że pierwotnie bezbarwny rondonfit uzyskuje zabarwienie na skutek selektywnego pochłaniania promieniowania z zakresu UV-Vis przez matrycę minerału. Przejścia elektronowe związane z absorpcją promieniowania elektromagnetycznego w przypadku obu odmianach rondonfitu mają bardzo zbliżony charakter. W przypadku R_{PB} elektrony ze stanu podstawowego wzbudzone są na poziom T_1 , podczas gdy w przypadku R_Z obserwuje się wzbudzenia na wyższe poziomy T_1 oraz T_2 . Energia, przy której leżą poziomy T_1 lub T_2 związana jest z intensywnością pola krystalicznego minerału. W przypadku odmiany zielonej pasmo absorpcyjne związane jest z pochłanianiem światła w zakresie UV, fioletu i w mniejszym stopniu światła żółtego, podczas gdy pasmo transmisyjne związane jest ze światłem zielonym oraz pomarańczowym. W przypadku

odmiany pomarańczowo-brunatnej wpływ pola krystalicznego jest trochę inny, ponieważ dla niej obserwuje się silną absorpcję w szerokim zakresie od UV aż do światła zielonego oraz transmisję w regionie pomarańczowym oraz czerwonym. Warto podkreślić, że w obu materiałach wzbudzone elektrony powracają do poziomu podstawowego przez stany pośrednie $2E$ lub E , których energia tylko w niewielkim stopniu jest efektem pola krystalicznego minerału. Dokładniejszy opis związany z powrotem molekuly na poziom podstawowy opisany zostanie w kolejnym rozdziale.

Pozostaje jednak pytanie, które atomy lub grupy atomów odpowiadają za powstanie barwy badanych minerałów? Odpowiedzią może być odwołanie się do teorii orbitali molekularnych, która w głównej mierze dotyczy centrów: metal-metal, metal-niemetal oraz niemetal-niemetal. W strukturze rondorfitu występują jony o w pełni wypełnionych powłokach elektronowych, a mianowicie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} , a zatem tylko transfer ładunku dla układu metal-niemetal może być rozważany jako przyczyna powstania barwy minerału. W takiej sytuacji, tylko elektrony wiążące należące do podjednostki $[\text{MgO}_4]$ mogłyby być wzięte pod uwagę w ujęciu teorii orbitali molekularnych. Stany wzbudzone orbitali molekularnych będą odpowiadały za przeniesienie elektronu z atomów tlenu na centralny atom metalu, którym w przypadku rondorfitu będzie magnez, zatem: $\text{O} \rightarrow \text{Mg}$. Podobny rezultat zaobserwowano w krokoicie gdzie transfer ładunku pomiędzy $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ powoduje powstanie szerokiego pasma w zakresie UV oraz światła niebieskiego przy jednoczesnej transmisji światła przy długościach fali generujących barwę pomarańczową [51, 52]. Poprzez analogię do obu minerałów i zjawisk fizycznych zachodzących w ich polu krystalicznym zasugerowano, że pomarańczowo-brunatna barwa rondorfitu wynika z transferu ładunku pomiędzy $\text{O} \rightarrow \text{Mg}$. Alternatywną hipotezą wyjaśniającą pochodzenie barwy pomarańczowo-brunatnej jest obecność niewielkich koncentracji domieszek glinu oraz żelaza obecnych w koordynacji tetraedrycznej. Pierwiastki te, jak również chlor występujący w pustkach obu minerałów, posiadają nie w pełni obsadzone powłoki elektronowe, które mogą dostarczać elektronów do pola krystalicznego i generować powstanie defektów strukturalnych w postaci tzw. centrów barwnych. Efekty takie obserwowane są m.in. we flogopitach, gdzie tetraedrycznie koordynowane Fe^{3+} jest odpowiedzialne za absorpcję promieniowania fioletowego i transmisję pomarańczowego oraz czerwonego [56, 57, 58]. Domieszki wspomnianych pierwiastków mogą wpływać na jonowy charakter wiązań chemicznych i wyższą intensywność pola elektrycznego, co przełoży się na wzrost absorpcji w zakresie od UV aż do światła zielonego.

W przypadku zielonej odmiany rondorfitu mechanizm odpowiedzialny za powstanie barwy wynika prawdopodobnie ze wzbogacenia powierzchni minerału w chlor. Wiąże się to z przemieszczaniem się elektronów względem pozycji atomów w strukturze rondorfitu w stosunku do idealnej stechiometrii obserwowanej w odmianie pomarańczowo-brunatnej. W efekcie obserwuje się słabszą absorpcję w zakresie światła fioletowego (Rys. 5.13.). Nadmiar jonów chloru w pustkach strukturalnych wpływa także na powstanie zbioru dodatkowych poziomów energetycznych ułatwiających zachodzenie procesów absorpcyjno-emisyjnych [51, 52]. Warto także wspomnieć, że silna absorpcja w zakresie UV oraz światła fioletowego sugeruje, że prawdziwym kolorem minerału jest barwa pomarańczowo-brunatna, a barwa zielona jest efektem wtórnym.

Potwierdzeniem rzeczywistej barwy rondorfitu mogą być również dane uzyskane podczas wygrzewania obu próbek i analiza składu chemicznego oparta o zmiany koncentracji chloru oraz stosunku wagowego O/Cl z wykorzystaniem spektroskopii XPS (Rys. 5.14.).



Rys. 5.14. Wykres korelacyjny uwzględniający stosunek wagowy O/Cl oraz koncentrację wagową chloru w warstwie powierzchniowej na podstawie pomiarów XPS dla a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu w funkcji temperatury. Na wykresie dla R_Z temperatura 870 K oznacza moment, w którym dochodzi do usunięcia nadmiaru chloru ze struktury krystalicznej minerału.

Wykres korelacyjny wykonany dla odmiany pomarańczowo-brunatnej pokazał tylko niewielkie zmiany zawartości chloru, a spadek stosunku wagowego O/Cl wskazuje na przemieszczanie się jonów chloru w obrębie pustki strukturalnej w wyniku oddziaływania termicznego na próbkę. Stosunek O/Cl dla odmiany zielonej pokazał nieco inne zachowanie, przejawiające się utrzymaniem stałej wartości koncentracji tlenu oraz chloru

do temperatury 473 K. W wyższych temperaturach obserwuje się efekt zubożania powierzchni w chlor, co najpełniej uwidacznia gwałtowny spadek koncentracji tego pierwiastka powyżej 873 K (Rys. 5.14.). W wyniku wygrzewania, zawartość chloru w zielonej odmianie rondorfitu staje się porównywalna z wartościami obserwowanymi w temperaturze pokojowej dla kryształu pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu. W efekcie następuje zmiana barwy z zielonej na pomarańczowo-brunatną. Możemy zatem stwierdzić, że temperaturowe badania techniką XPS potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia, że barwa zielona jest wynikiem wzbogacenia warstwy powierzchniowej w jony chloru.

5.9. Badania emisyjne w zakresie UV-Vis

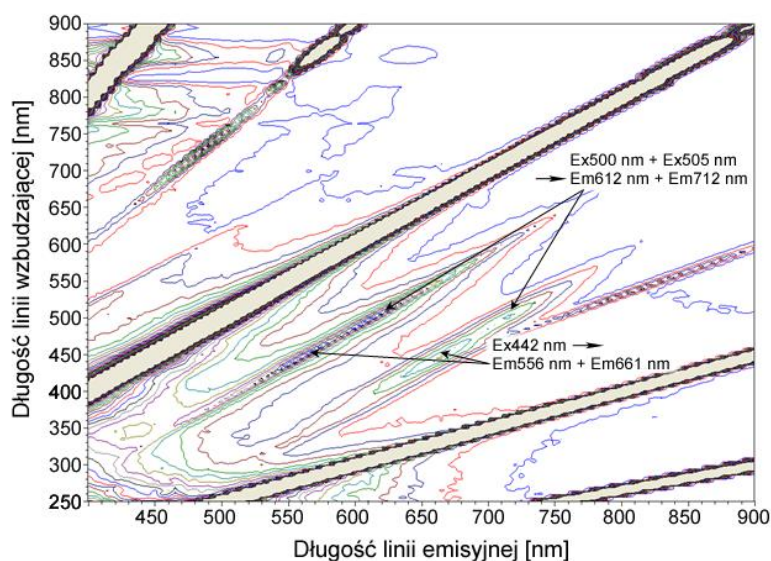
Na wstępie warto podkreślić, że do tej pory nie zastanawiano się nad naturą i pochodzeniem zjawisk luminescencyjnych w minerałach, które w swojej strukturze krystalicznej nie zawierały pierwiastków lub grup atomów będących aktywatorami tego zjawiska. Mam nadzieję, że wykonane przeze mnie badania pomogą w przyszłości wyjaśnić mechanizmy odpowiedzialne za powstawanie naturalnej fluorescencji w minerałach, w których aktywatory nie występują.

W przypadku R_{PB} absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie UV-Vis powodowała przeniesienie elektronu na poziom wzbudzony $4T_1$, a następnie, na drodze relaksacji bezpromienistej, na poziom E oraz $2E$. Z każdego z tych poziomów układ powraca do stanu podstawowego poprzez emisję fotonu na drodze fluorescencji. I tak przejście z poziomu $2E$ na poziom podstawowy odpowiada słabej emisji promieniowania czerwonego, podczas gdy przejścia ze stanu E związane jest z pojawieniem się silnej fluorescencji w zakresie światła zielonego.

W przypadku R_Z obserwuje się nieco bardziej skomplikowany proces wzbudzenia, ponieważ elektrony mogą przechodzić ze stanu podstawowego ($4A_0$) zarówno na poziomy wzbudzone $4T_1$, jak i $4T_2$. Następnie w wyniku relaksacji bezpromienistej z każdego poziomu wzbudzonego, podobnie jak poprzednio, układ przechodzi na poziomy $2E$ lub E . Warto podkreślić, że obecność dwóch poziomów $4T_1$ i $4T_2$ wiąże się z różną ilością promieniowania absorbowanego przez badany minerał. Okazuje się przy tym, że wzbudzenie w zakresie UV i fioletu jest bardziej efektywne. W efekcie na poziom $4T_1$ przechodzi więcej elektronów niż na $4T_2$ wzbudzany światłem zielonym. Powoduje to, że w R_Z należy spodziewać się silniejszej fluorescencji w zakresie światła zielonego oraz

czerwonego aniżeli w przypadku R_{PB} . Analiza pola krystalicznego obu odmian rondorfitu potwierdza także wcześniejsze wyniki uzyskane podczas pomiarów ramanowskich przy wzbudzających liniach lasera (532 nm, 780 nm).

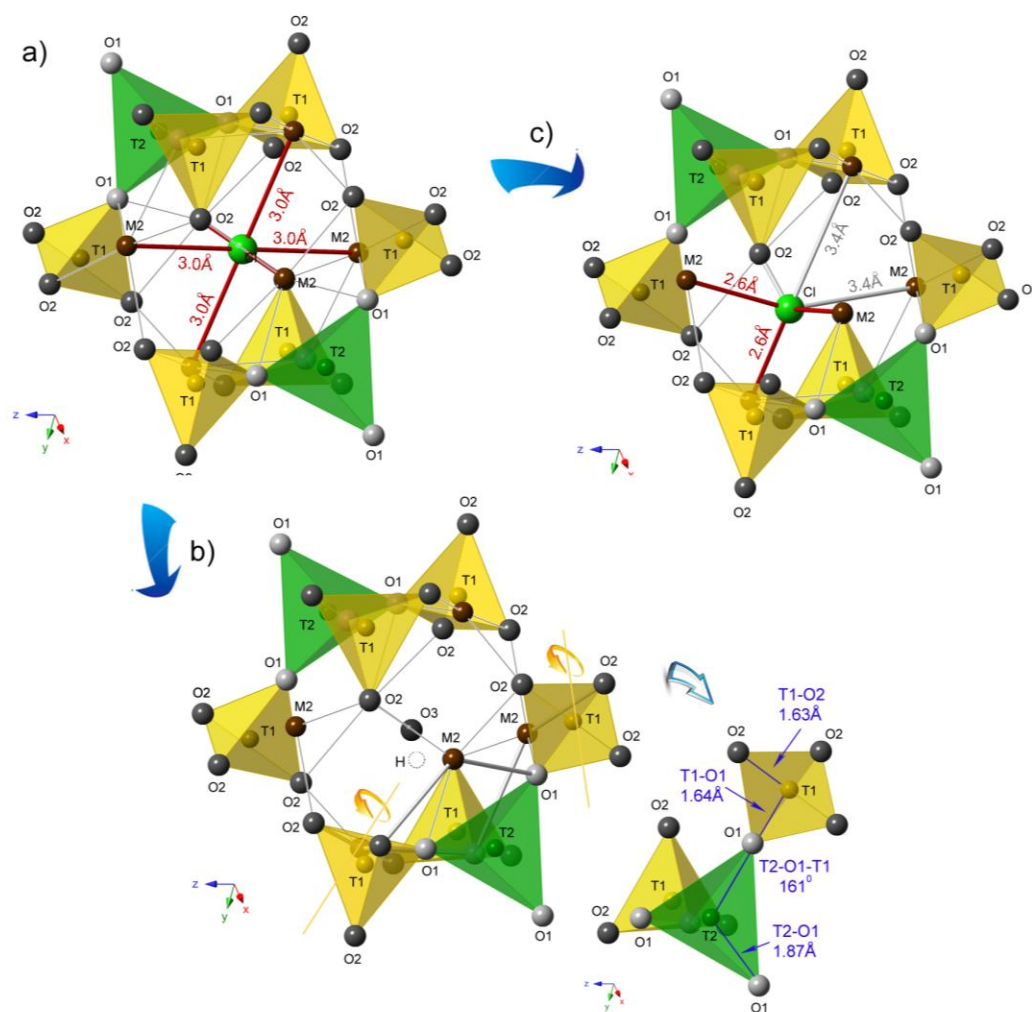
Możliwość wzbudzenia dwóch poziomów elektronowych znajduje także odzwierciedlenie na mapach absorpcyjno-emisyjnych rondorfitu (Rys. 5.15.), które dla obu odmian minerału wykazują duże podobieństwo. W przypadku R_{PB} mapa 3D ujawnia obecność dwóch intensywnych, szerokich pasm emisyjnych (Em) o maksimach położonych przy długościach fal 612 nm i 712 nm, a na mapach oznaczonych jako Em612 i Em712, przy wzbudzeniu promieniowaniem 500 nm i 505 nm oraz dwóch pasm emisyjnych Em556 i Em661 wzbudzonych promieniowaniem o długości 441 nm. Podobny efekt zaobserwowano dla R_Z , dla którego mapa 3D wykazuje tylko niewielkie przesunięcia pasm o około 10 nm, w stosunku do obserwowanych dla odmiany R_{PB} . I tak przy wzbudzeniu falą o długości 450 nm i 455 nm kryształ rondorfitu emituje promieniowanie elektromagnetyczne przy długości 566 nm oraz 671 nm. Podobnie jak w przypadku R_{PB} , przy 620 nm oraz 720 nm widoczna jest fluorescencja pochodząca od wzbudzeń falą o długości 510 nm oraz 520 nm.



Rys. 5.15. 3D mapa absorpcyjno-emisyjna uzyskana na materiale proszkowym przedstawiona na przykładzie pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu. Linie diagonalne związane są z rozproszaniem Rayleigh'a.

Jak widać obie odmiany rondorfitu, przy wzbudzeniu światłem o odpowiedniej długości, emitują promieniowanie elektromagnetyczne w znacznie szerszym zakresie, a nie tylko przy wcześniej wspomnianych długościach fali. Efektem, tego jest wysoka zdolność

emisyjna minerału w szerokim zakresie długości fal elektromagnetycznych. Te obserwowane w szerokim zakresie pasma emisyjne są wynikiem silnego sprzężenia spin-orbita oraz sprzężenia pomiędzy elektronami i siecią krystaliczną minerału. Łącząc to z informacjami o składzie rondorfitów i możliwościach ich wzbogacania o inne atomy należy sądzić, iż ich własności luminiscencyjne mogą być istotnie zmienione poprzez domieszkowanie pierwiastkami m.in. z grupy ziem rzadkich.



Rys. 5.16. Różne typy pustek strukturalnych zakładane w strukturze rondorfitu. a) idealna konfiguracja, w której chlor obsadza pozycję X ($6 \times d_{M-Cl} \approx 3.0 \text{ \AA}$) uzyskana na podstawie ułożenia struktury krystalicznej, b) konfiguracja, w której jony chloru nie obsadzają centralnej pozycji X ($3 \times d_{M-Cl} \approx 2.6 \text{ \AA} + 3 \times d_{M-Cl} \approx 3.4 \text{ \AA}$), c) model zakładający obecność grupy hydroksylowej, która obsadza pozycję X powodując rotację tetraedrów $[\text{SiO}_4]$ względem położenia równowagi zmieniając kąt T2-O1-T1 wraz z zaznaczonymi teoretycznymi odległościami T1-O2, T1-O1, T2-O1 oraz kątem T2-O1-T1 (M: Ca, T1: Si, T2: Mg). Każdą pustkę przedstawiono w płaszczyźnie (2-21).

Przyczyną dużej efektywności wzbudzenia do dwóch stanów elektronowych może być obecność grup hydroksylowych obecnych w strukturze R_{PB} stwierdzona na podstawie

badan w podczerwieni. Wcześniejsze badania sugerowały, że grupy OH podstawiają jony chloru wg schematu $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ [1, 16]. W efekcie w pierwotnej strukturze krystalicznej (Rys. 5.16a.) dochodzi do zmiany charakteru wiązań w obrębie pustki strukturalnej, co wiąże się z pojawianiem się wiązań Ca-OH. Obecność grup hydroksylovych wpływa także na rotację tetraedrów krzemowych względem ich położenia równowagi zaburzając lokalnie, idealną symetrię w strukturze minerału (Rys. 5.16b.). W przypadku R_Z widma w podczerwieni nie wskazują na obecność grup hydroksylovych w strukturze minerału. Sugeruje to inną przyczynę obecności centrów emisyjnych, którą może być występowanie jonów chloru w nierównowagowej pozycji w obrębie pustki strukturalnej. W takim przypadku jon chloru, pierwotnie koordynowany oktaedrycznie, przechodzi do układu tetraedrycznego, co wprowadza do struktury odkształcenia sprężyste. Powstanie takiego układu, wynikające z obecności jonu międzywęzłowego, prowadzi do utworzenia wiązań Ca-Cl...Ca (Rys. 5.16c.).

Przedstawione wyniki sugerują, że zmiany strukturalne zachodzące w strukturze rondorfitu związane są przede wszystkim z oddziaływaniem pola krystalicznego związanego z obecnością kompleksu pentamerowego, charakterystycznego dla badanego minerału.

5.10. Badania temperaturowe - spektroskopia Ramana i XPS

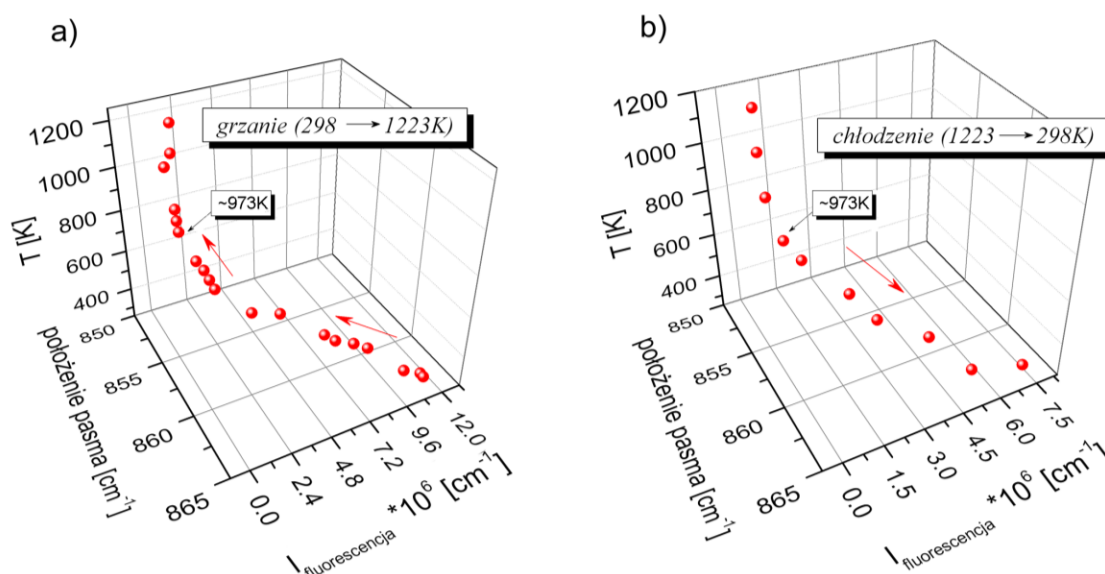
Aby dokładniej przyjrzeć się strukturze krystalicznej oraz pochodzeniu naturalnej fluorescencji rondorfitu wykonano dodatkowe badania temperaturowe z użyciem spektroskopii rozproszenia Ramana oraz spektroskopii fotoemisyjnej XPS.

W celu rejestracji widm oscylacyjnych przy pomiarach ramanowskich wykorzystano wzbudzającą linię lasera o długości $\lambda = 488 \text{ nm}$, która umożliwiła jednocześnie badania efektu fluorescencji oraz pasm związanych z głównymi jednostkami strukturalnymi minerału. Spektroskopia XPS została natomiast wykorzystana w celu obserwacji zmian w składzie chemicznym rondorfitu, a także zmian strukturalnych.

Obserwowane w obu eksperymentach, temperaturowe zmiany parametrów rejestrowanych widm wykazały duży stopień koleracji i to zarówno w przypadku formy R_{PB} jak i R_Z . Szerzej wyniki badań temperaturowych omówiono poniżej.

Analiza z wykorzystaniem spektroskopii Ramana

Na rysunku 5.17 zilustrowano zależności między integralną intensywnością fluorescencji ($I_{\text{fluorescencja}}$) obserwowanej na widmach Ramana w zakresie liczb falowych $4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, a położeniem pasma związanego z drganiami ν_3 w obrębie tetraedru krzemowo-tlenowego, wykreślonym w funkcji temperatury. Oba przebiegi wyznaczone dla kryształu pomarańczowo-brunatnej oraz zielonej odmiany rondorfitu wykazują podobne tendencje zmian wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 5.17. Wykresy korelacyjne pomiędzy położeniem pasma związanego z drganiami ν_3 w obrębie $[\text{SiO}_4]$ oraz intensywnością integralną fluorescencji ($4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) podczas a) grzania oraz b) chłodzenia dla pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu, otrzymane na podstawie analizy widm ramanowskich.

Wartości intensywności integralnej pasma fluorescencji wzbudzonej linią $\lambda = 488\text{ nm}$ lasera wykazują stopniowy zanik wraz ze wzrostem temperatury od 298 K do 1073 K . W tym samym przedziale temperatur obserwuje się przesuwanie się pasma ν_3 , o maksimum przy 863 cm^{-1} w $T = 298\text{ K}$, w kierunku niższych liczb falowych - 855 cm^{-1} w temperaturze 1073 K . Szerokość połówkowa pasma rośnie jednocześnie od 7 cm^{-1} w $T = 298\text{ K}$ do 11 cm^{-1} w 1073 K . Podobne zachowanie zaobserwowano dla pozostałych pasm związanych z rozciągającymi oraz deformacyjnymi drganiami O-Si-O oraz Si-O-Si w obrębie podjednostki $[\text{SiO}_4]$. Powyżej 1073 K na widmach rozproszenia Ramana ponownie pojawiło się pasmo fluorescencji, ale przy wyższych wartościach liczb falowych aniżeli obserwowane w temperaturze pokojowej. Może to świadczyć o zmianach strukturalnych wynikających z procesu rozpadu minerału, który jak wynika z badań

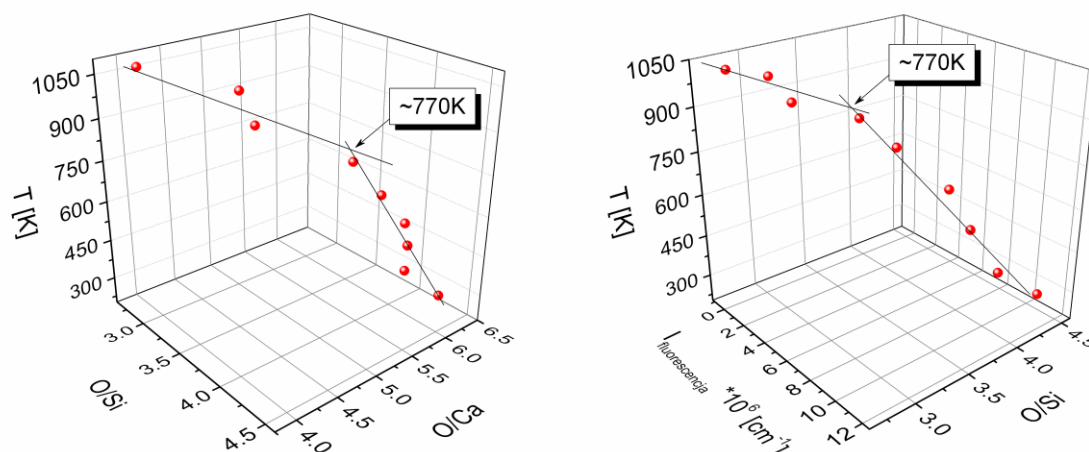
wykonanych dla syntetycznej odmiany minerału zachodzi w temperaturach pomiędzy 1323 K - 1423 K [10]. Te same prace pokazały, że temperatura bliska 1546 K odpowiada temperaturze topienia syntetycznej odmiany rondorfitu, w wyniku czego rondorfit ulega przekształceniu do innej fazy zgodnie ze schematem $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO} + 2\text{HCl}$ [10]. W przypadku badanego minerału należy się jednak spodziewać, że zanik fluorescencji wynika z porządkowania się struktury krystalicznej minerału, a zwłaszcza podjednostek $[\text{SiO}_4]$. W efekcie rzeczywista struktura rondorfitu będzie zbliżona do struktury zakładanej na podstawie wyników jej udokładnienia.

Należy podkreślić, że w trakcie obniżania temperatury (od 1073 K do 298 K) badane kryształy wracają do stanu wyjściowego tzn. obserwuje się stopniowy wzrost fluorescencji oraz przesuwanie pasm związanych z drganiami Si-O w kierunku ich pierwotnego położenia. Podobnie też zmniejsza się szerokość połówkowa wspomnianych pasm, która w 298 K jest porównywalna z wartościami obserwowanymi dla niewygrzanego kryształu. Wskazuje to na ponowny wzrost nieuporządkowania strukturalnego.

Badania ramanowskie sugerują, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za powstawanie efektu fluorescencji w rondorficie jest wpływ pentameru magnezowo-krzemowego na pole krystaliczne minerału. Podjednostka ta okazuje się być niezwykle wrażliwa na zmiany wynikające z obecności domieszek obcych pierwiastków czy też podstawień izomorficznych. Obserwowany zanik fluorescencji w wysokich temperaturach można z kolei powiązać z reorganizacją grup $[\text{SiO}_4]$ w kierunku położen równowagi.

Analiza temperaturowa z wykorzystaniem spektroskopii fotoemisyjnej

Zależności korelacyjne pomiędzy głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład struktury rondorfitu, a intensywnością integralną fluorescencji, mierzoną w eksperymencie ramanowskim, obserwowane w funkcji temperatury (Rys. 5.18.) wykazują podobne tendencje zmian dla kryształu pomarańczowo-brunatnej i zielonej odmiany rondorfitu.



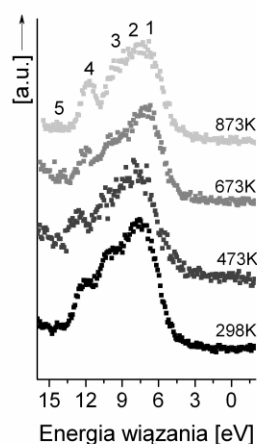
Rys. 5.18. Wykres korelacyjny pomiędzy a) T-O/Ca-O/Si i b) T-O/Si- $I_{\text{fluorescencja}}$ otrzymany na przykładzie analizy kryształu R_{PB} . $I_{\text{fluorescencja}}$ oznacza wartości pochodzące z analizy integracyjnej w regionie związanym z fluorescencją ($4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) obserwowane na widmach rozproszenia Ramana.

T [K]	R_{PB}				R_Z			
	O/Mg	O/Si	O/Cl	O/Ca	O/Mg	O/Si	O/Cl	O/Ca
296	18.94	4.92	15.19	2.54	22.12	6.06	12.68	2.33
373	19.93	4.67	14.62	2.49	18.80	4.52	11.94	2.22
473	26.99	4.47	13.74	2.67	17.21	4.27	11.28	2.23
573	23.07	4.46	14.01	2.65	25.43	4.95	13.04	2.32
673	15.38	4.24	12.62	2.64	11.18	4.41	13.16	2.32
773	13.71	4.04	10.90	2.59	17.01	3.95	11.67	2.27
873	14.71	4.05	10.51	2.48	17.55	3.60	9.15	2.04
973	14.10	4.35	10.44	2.53	17.52	3.41	12.29	1.97
1023	14.25	4.28	10.40	2.50	17.48	3.39	12.40	1.96

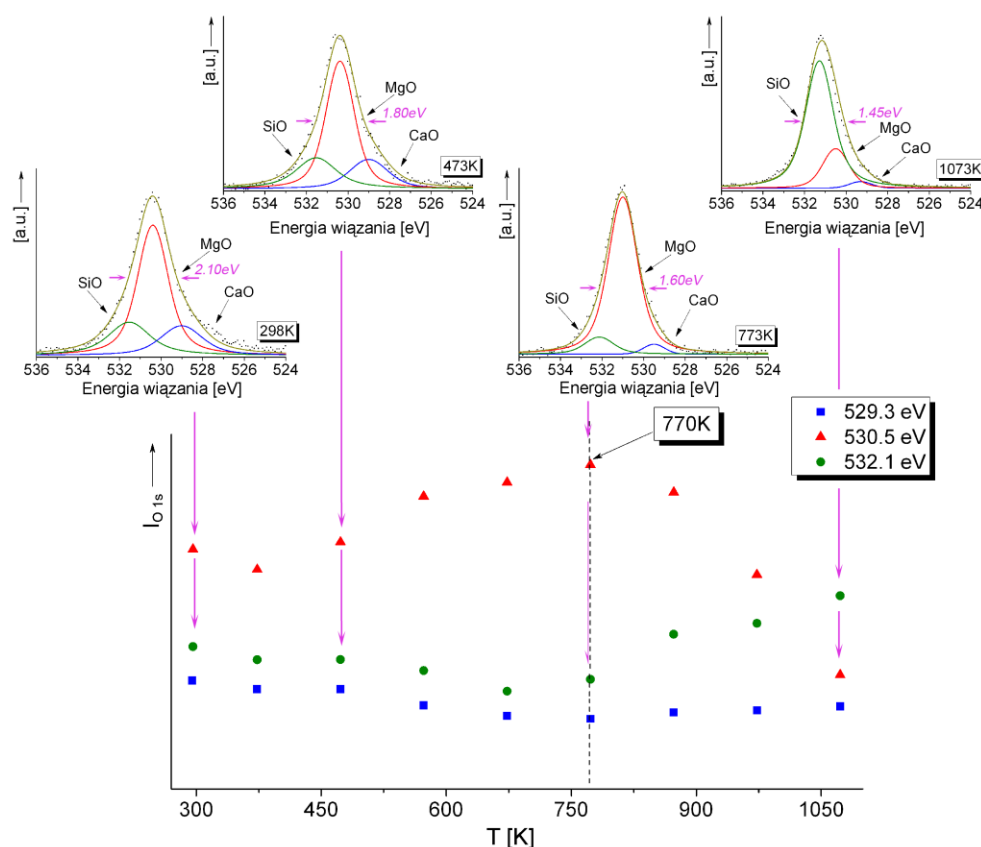
Tabela 5.8. Stosunki wagowe pierwiastków wyznaczone w trakcie temperaturowych pomiarów widm XPS dla pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu.

W przypadku obu badanych minerałów stosunki wagowe O/Si i O/Mg zmieniają się tylko nieznacznie w miarę wzrostu temperatury od 298 K do 770 K, podczas gdy powyżej 770 K obserwuje się znaczący spadek wynikający głównie ze zmian koncentracji tlenu (Tabela 5.8.). Podobny trend obserwowany jest na wykresie korelacji pomiędzy wartościami stosunku O/Si oraz intensywnością integralną fluorescencji $I_{\text{fluorescencja}}$ (Rys. 5.18.). Wskazuje to na korelację pomiędzy składem chemicznym, a zjawiskiem fluorescencji. Tym samym ujawniają się wzajemne powiązania między efektami powierzchniowymi (XPS) i objętościowymi (fluorescencja). Wyniki te są także w dobrej zgodności z danymi prezentowanymi w literaturze dla innych minerałów krzemianowych [59]. Co warto w tym miejscu podkreślić, obserwowane zmiany strukturalne, śledzone na

przykładzie stosunków wagowych pierwiastków, są także bardzo dobrze widoczne w analizach pasma walencyjnego (Rys. 5.19.) oraz pól powierzchni poszczególnych komponentów linii fotoemisyjnej tlenu ($O\ 1s$) związanych z krzemen, magnezem i wapniem (Rys. 5.20.).



Rys. 5.19. Zmiany zachodzące w obszarze pasma walencyjnego uzyskane w trakcie wygrzewania na przykładzie R_{PB} odmiany rondorfitu.



Rys. 5.20. Linie fotoemisyjne $O\ 1s$ wraz z komponentami CaO , MgO , SiO otrzymane w temperaturach 298 K, 473 K, 673 K i 873 K oraz powierzchnie pod składowymi pasm ($I_{O\ 1s}$) na przykładzie pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu.

Położenia maksimów 1, 2 oraz 5 obserwowanych na widmach XPS pasma walencyjnego nie ulegają większym przesunięciom wraz ze wzrostem temperatury. Największe zmiany obserwowane są w przypadku pasm 3 oraz 4, związanych z orbitalami wiążącymi O 2p - Si 3p występującymi w obrębie podjednostki [SiO₄]. Pokazuje to, że zmiany wiązań pomiędzy Si, a O będą najbardziej wrażliwe na zmiany temperatury. Stoi to w dobrej zgodności z przewidywaniami teoretycznymi prezentowanymi w literaturze dla minerałów krzemianowych [51, 52]. Co ciekawe, kryształy rondorfitu wykazują wzrost przewodności w temperaturze bliskiej 770 K, prawdopodobnie z powodu pojawiania się przewodnictwa dziurowego. Przejawem tego jest obserwowane także w przypadku obu badanych minerałów zwężanie się głównych linii fotoemisyjnych ze wzrostem temperatury [51]. Efekt zwężenia linii fotoemisyjnych jest odwracalny i poniżej 770 K obserwuje się powrót FWHM do stanu sprzed grzania minerału.

Dodatkowo, analiza zmian pól powierzchni pod komponentami linii O 1s pokazuje, że:

- wartości pola powierzchni dla komponentu o energii wiązania 532.1 eV są stabilne do temperatury 473 K, następnie maleją do 770 K, a powyżej 770 K wzrastają,
- przeciwny trend jest widoczny w przypadku składowej o maksimum przy energii 530.5 eV,
- trzeci komponent z maksimum energii wiązania przy 529.3 eV jest niewrażliwy na zmiany temperatury (Rys. 5.20.).

Wyniki te wskazują na wzajemne przemieszczanie się atomów w obrębie pentameru magnezowo-krzemowego. Co więcej najmniej podatnymi na zmiany strukturalne są pozycje wapnia w [CaO₆], które jak pokazują badania na minerałach syntetycznych są najczęściej zastępowane przez pierwiastki z grupy ziem rzadkich. Stąd też stabilna pozycja wapnia ma bardzo duże znaczenie przy opracowywaniu nowych matryc luminescencyjnych. Potwierdza to dodatkowo słuszność idei wykorzystywania matrycy rondorfitu jako potencjalnego luminoforu..

5.11. Podsumowanie

Badania nowo odkrytych odmian rondorfitu, pomarańczowo-brunatnej oraz zielonej, znalezionych i opisanych po raz pierwszy w okolicach Górnego Chegemu w Rosji, potwierdziły wcześniejsze wyniki strukturalne oraz chemiczne uzyskane dla odmian

syntetycznych oraz minerału znalezionej w regionie Mayen w Niemczech. Wyniki badań pokazały, że rondorfit krystalizuje w układzie regularnym, a nie jak sugerowano w niektórych pracach, w układzie trójskośnym. Obie odmiany rondorfitu wykazują podobne własności fizyczne jak wcześniej poznane i opisywane w literaturze, a struktura krystaliczna jest identyczna ze strukturą minerału pochodzącego z Niemiec oraz ze strukturą odmian syntetycznych. Oznacza to, że struktura minerału, bez względu na miejsce powstania, zdominowana jest przez obecność charakterystycznych podjednostek magnezowych oraz krzemianowych, które wspólnie tworzą pentamer magnezowo-krzemianowy. Kompleks ten w dużej mierze odpowiada za właściwości fizykochemiczne rondorfitu tj. barwa czy też naturalna fluorescencja.

Autorzy badający syntetyczną odmianę minerału pokazali, że matryca rondorfitu jest bardzo podatna na domieszkowanie pierwiastkami z grupy ziem rzadkich (Eu^{3+} , Eu^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}) podstawiających w strukturze jony wapnia. Autorzy ci nie wykonywali jednak badań podstawowych i nie zastanawiali się skąd i dlaczego najkorzystniejszą pozycją, którą podstawiają domieszki jest właśnie pozycja wapnia. Ponadto podczas swoich badań nie brali pod uwagę możliwości występowania naturalnej fluorescencji, którą po raz pierwszy stwierdziłem i opisałem w wielu materiałach konferencyjnych oraz artykułach naukowych.

Udowodniłem, że naturalna fluorescencja wynika w głównej mierze z zaburzenia idealnej struktury krystalicznej (ustalonej na podstawie badań rentgenograficznych) przez obecność punktowych defektów strukturalnych. Badania z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni, Ramana i XPS pokazały, że defekty te wynikają z:

- nierównowagowej pozycji chloru w pustkach strukturalnych,
- obecności niewielkiej ilości grup hydroksylowych, wpływających na rotacje tetraedru krzemowo-tlenowego względem położenia równowagi,
- obecności niewielkich ilości koncentracji glinu oraz żelaza, które odpowiadają za zmiany długości wiązań oraz kątów płaskich w obrębie podjednostek krzemowo-tlenowych.

Obecność defektów punktowych potwierdziły także badania temperaturowe wykonane przy użyciu spektroskopii Ramana i XPS. Analizy wyników pokazały duży wpływ wysokich temperatur na porządkowanie struktury krystalicznej minerału - w miarę jej wzrostu następuje przemieszczanie się jonów chloru oraz innych atomów w obrębie $[\text{SiO}_4]$ w kierunku pozycji równowagowych. Efektem porządkowania struktury krystalicznej jest obserwowany zanik naturalnej fluorescencji. Efekty temperaturowe są odwracalne

potwierdzając tym samym, że to obecność nietypowego układu $[\text{Mg}_4\text{SiO}_{16}]$ wymusza lokalny nieporządek strukturalny. Chciałbym także podkreślić, że wyniki uzyskane na podstawie analizy fotoemisyjnej w przypadku linii tlenu O 1s potwierdziły, że największym zmianom ulegają podjednostki magnezowe oraz krzemowe podczas, gdy wapń w obrębie $[\text{CaO}_6]$ tworzy niezwykle stabilną podjednostkę atomową. Z kolei badania z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis pokazały, że matryca rondorfitu samoistnie, bez efektu domieszkowania generuje efekty emisyjne w szerokim zakresie długości fal. Rezultat ten jest o tyle ważny, że przy opracowywaniu nowych luminoforów poszukuje się materiałów, które wykazują własności luminescencyjne w jak najszerszym zakresie długości fal.

Na podstawie przeprowadzonych badań można zatem stwierdzić, że stabilna pozycja wapnia, obecność naturalnej fluorescencji oraz ogromna stabilność termiczna rondorfitu stanowi o dużych możliwościach aplikacyjnych minerału. Uzyskane przeze mnie wyniki potwierdzają przy tym celowość pracy wielu autorów uznających matrycę rondorfitu jako znakomity materiał-gospodarz, którego domieszkowanie może doprowadzić do opracowania nowych luminoforów.

Ważnym wnioskiem wynikającym z badań UV-Vis, a także XPS jest pochodzenie barwy minerału. Pokazałem, że barwa pomarańczowo-brunatna jest barwą rzeczywistą, podczas gdy zielona jest wynikiem wtórnym, spowodowanym wzbogaceniem struktury rondorfitu w jony chloru, które obsadzają duże pustki strukturalne (o średnicy $\sim 6.0 \text{ \AA}$). Ponadto, co warto podkreślić, za barwę minerału odpowiada w głównej mierze nietypowe koordynowanie magnezu w podjednostkach $[\text{MgO}_4]$ oraz niewielkie ilości domieszek glinu oraz żelaza, które generują defekty w postaci jonu międzywęzłowego, zaburzając idealną symetrię całej struktury minerału.

Wykonane przeze mnie analizy pokazują także, że matryca rondorfitu cechuje się również wysokimi zdolnościami absorpcyjnymi, które mogą znaleźć zastosowanie przy opracowywaniu materiałów w szeroko pojętej ochronie środowiska. Możliwość akumulacji w strukturze innych pierwiastków, w tym chloru i siarki, a także metali ciężkich może posłużyć do usuwania nadmiaru niebezpiecznych dla człowieka pierwiastków z otoczenia i poprawy jakości środowiska naturalnego.

5.12. Literatura

- [1] Mihajlovic T., Lengauer C. L., Ntaflos T., Kolitsch U., Tillmanns E., „Two new minerals, rondorfite, $\text{Ca}_8\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4\text{Cl}_2$, and almarudite, $\text{K}(\text{Na})_2(\text{Mn,Fe,Mg})_2(\text{Be,Al})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, and a study of iron-rich wadalite, $\text{Ca}_{12}[(\text{Al}_8\text{Si}_4\text{Fe}_2)\text{O}_{32}]\text{Cl}_6$, from the Bellerberg (Bellberg) volcano, Eifel, Germany”, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 179, 3, 265-294, 2004,
- [2] Blasse G., Grabmaier B. C., „Luminescence materials”, Springer Verlag, 1, 1994,
- [3] Zhang X., Liu X., „Luminescence properties and energy transfer of Eu^{2+} doped $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ phosphors”, *Journal of the Electrochemical Society*, 2, 622-625, 1992,
- [4] Park N., Jung K. H., Park H. L., Song Y., Moon H. S., Kim K. C. M., Ho S. I., Kim T. W., „Photoluminescence and phase studies on $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor”, *Journal of Materials Science Letters*, 12, 1252-1253, 1994,
- [5] Lin H., Liu X. R., Pun E. Y. B., „Sensitized luminescence and energy transfer in Ce^{3+} and Eu^{2+} codoped calcium magnesium chlorosilicate”, *Optical Materials*, 18, 397-401, 2002,
- [6] Ying F., Weidong Z., Yimin S., „Luminescence properties of Eu^{2+} and Mn^{2+} codoped $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ”, *Journal of Rare Earths*, 22, 1, 122-125, 2004,
- [7] Ping Y., Jianhua L., Guangqing Y., „Luminescence and preparation of LED phosphor $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ”, *Journal of Rare Earths*, 23, 5, 633-635, 2005,
- [8] Zhou J., Teng Y., Liu X., Ye S., Xu X., Ma Z., Qiu J., „Intense infrared emission of Er^{3+} in $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ phosphor from energy transfer of Eu^{2+} by broadband down-conversion”, *Optics Express*, 18, 21 2010,
- [9] Zhu G., Wang, Y. Ci Z., Liu B., Shia Y., Xin S., „ $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$: A potential single-phased phosphor for white-light-emitting diodes”, *Journal of Luminescence*, 132, 2, 531-536, 2012,
- [10] Shie H. R., „The preparation and photoluminescence of $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ phosphor doped Eu^{2+} Ion”, PhD thesis, 2005,
- [11] Ye R., Wang X., Zhang Z., „Crystal structure of the new compound $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ”, *Journal of Chinese Ceramic Society*, 15, 309, 1987,
- [12] Lu W., Hao Z., Zhang X., Liu Y., Luo Y., Liu X., Wang X., Zhang J., „ Eu^{2+} -activated $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: An intense green emitting phosphor for blue light emitting diodes”, *Journal of the Electrochemical Society*, 158, 2, 124-127, 2011,
- [13] Lü W., Hao Z., Zhang X., Wang X., Zhang J., „Near UV and blue-based LED fabricated with $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ as green-emitting phosphor”, *Optical Materials*, 34 261-264, 2011,
- [14] Guo G., Li M., Xu Y., Li T., Ren Z., Bai J., „A potential green-emitting phosphor $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ for white light emitting diodes prepared by sol-gel method”, *Applied Surface Science*, 257, 21, 8836-8839, 2011,

- [15] Dulski M., Bulou A., Marzec K. M., Galuskin E. V., Wrzalik R., „*Structural characterization of rondorfite, calcium silica chlorine mineral containing magnesium in tetrahedral position $[MgO_4]^{6-}$, with the aid of the vibrational spectroscopy and fluorescence*”, Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 15, 101, 382-8, 2013,
- [16] Rastsvetaeva R. K., Zadov A. E., Chukanov N. V., „*Crystal structure of low-symmetry rondorfite*”, Crystallography Reports, 53, 2, 199-205, 2008,
- [17] Ye R., Wang X., Zhang Z., „*Crystal structure of the new compound $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$* ”, Guisuanyan Xuebao 15, 309-314, 1987 (in Chinese),
- [18] Von Lampe F., Jost K. H., Wallis B., Leibnitz P., „*Synthesis, crystal structure and properties of a new calcium magnesium monosilicate chloride, $Ca_8Mg[(SiO_4)_4Cl_2]$* ”, Cement and Concrete Research, 16, 624-632, 1986,
- [19] Ye R., Wang X., „*Synthesis of a new compound $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$* ”, Guisuanyan Xuebao 13, 250-251, 1985 (in Chinese),
- [20] Fisher R. X., Tillmanns E., „*The equivalent isotropic displacement factor*”, Acta Crystallographica C 44, 775-776, 1988,
- [21] Pauling L., „*The crystal structure of zunyite $Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)_{18}Cl_2$* ”, Zeitschrift für Kristallographie, 84, 443-452, 1933,
- [22] Kamb W. B., „*Crystal structure of zunyite*”, Acta Crystallographica, 13, 15-23, 1960,
- [23] Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C., „*The crystal structure of harkerite*”, American Mineralogist, 62, 263-272, 1977,
- [24] Ostrovskaya I. V., „*Crystal structures of sakhaite and harkerite*”, Tr. Mineral. Muz. Akad. Nauk SSSR 19, 197-201 (in Russian), 1969,
- [25] Machin M. P., Mieke G., „*Aluminum tetrasilicate $[Al(SiO_4)_4]^{13-}$ tetrahedral pentamers in harkerite*”, Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 228-232, 1976,
- [26] Blasse G., „*On the nature of the Eu^{2+} luminescence*”, Physica status solidi (a), B, 55, 131, 1973,
- [27] Hai L., Xingren L., „*Luminescence properties of Ce^{3+} in $Ca_8M(SiO_4)_4Cl_2$ ($M=Mg, Zn$) crystals*”, Journal of Chinese Ceramic Society, 25, 4, 494, 1997,
- [28] Povarennykh A. S., „*The use of infrared spectra for the determination of minerals*”, American Mineralogist, 63, 956-959, 1978,
- [29] Muck A., „*Symetria kryształów a widma oscylacyjne*”, przeł. z czes. Stanisław Szarras., Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1992,
- [30] Zheng L., Zhao G., Yan Ch., Xu X., Su L., Dong Y., Xu J., „*Raman spectroscopic investigation of pure and ytterbium-doped rare earth silicate crystals*”, Journal of Raman Spectroscopy, 38, 1421-1428, 2007,
- [31] Williams Q., „*Infrared, Raman and optical spectroscopy of earth materials*”, Mineral Physics and Crystallography, 291-302, 1995,

- [32] Farmer V. C., „*The infrared spectra of minerals*” (eds.) In Lazarev A. N., *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. Translated from Russian by Archard G. D., Consultants Bureau, New York, Plenum, 1973,
- [33] Chopelas A., „*Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite*”, *American Mineralogist*, 76, 1101-1109, 1991,
- [34] Frost R. L., Bahfenne S., Graham J. E., „*Raman spectroscopic study of the magnesium-carbonate minerals - artinite and dypingite*”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 8, 855-860, 2009,
- [35] Frost R. L., Martens W. N., Williams P. A., „*Raman spectroscopy of the minerals boleïte, cumengeïte, diaboleïte and phosgenite - implications for the analysis of cosmetics of antiquity*”, *Mineralogical Magazine*, 61, 1, 103-111, 2003,
- [36] Libowitzky E., „*Correlation of OH stretching frequencies and OH...O hydrogen bond lengths in minerals*”, *Monatshefte fuer Chemie*, 130 1047, 1999,
- [37] Lu R., Yang H., Costtin G., Downs R. T., „*Correlation between hydroxyl stretching frequency and O-H...O distance from Raman spectroscopy, crystallography and chemical analysis*”, *American Geophysical Union, Spring Meeting 2007*, abstract #MR44A-02, 2007,
- [38] Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F., Muilenberg G. E., „*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1979,
- [39] Demri B., Muster D., „*XPS study of some calcium compounds*”, *Journal of Materials Processing Technology*, 55, 311-314, 1995,
- [40] Nefedov V. I., Firsov M. N., Shaplygin I. S., „*Electronic structures of $MRhO_2$, MRh_2O_4 , $RhMO_4$ and Rh_2MO_6 on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data*”, *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomenon*, 26, 65, 1982,
- [41] Zakaznova-Herczog V. P., „*High-resolution valence-band XPS spectra of the nonconductors quartz and olivine*”, *Physical Review B*, 72, 205, 113, 2005,
- [42] Seyama H., Soma M., „*Application of the X-ray photoelectron spectroscopy to the study of silicate minerals*”, *Research report from the national institute for environment studies, Japan*, 111, 1988,
- [43] Peterson R. C., Lager G. A., Hitterman R. L., „*A time-of-flight neutron powder diffraction study of $MgAl_2O_4$ at temperatures, up to 1273 K, sample W, $T = 293 K$* ”, *American Mineralogist*, 76, 1455-1458, 1991,
- [44] Hazen R. M., „*Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature, factors of periclase, $T = 24 C$, $P = 1 atm$, standard mount*”, *American Mineralogist*, 61, 266-271, 1976,
- [45] Birle J. D., Gibbs G. V., Moore P. B., Smith J. V., „*Crystal structures of natural olivines*”, *American Mineralogist*, 53, 807-824, 1968,

- [46] Larsen E. S., Foshag W. F., „*Merwinite, a new calcium magnesium orthosilicate from Crestmore, California*”, *American Mineralogist*, 6, 143-148, 1921,
- [47] Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J., „*Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements*”, *MSA Special Paper* 2, 31-50, 1969,
- [48] Wren A. G., Phillips R. W., Tolentino C. U., „*Surface reactions of chlorine molecules and atoms with water and sulfuric acid at low temperatures*”, *Journal of Colloid Interface Science*, 70, 544, 1979,
- [49] Tossell J. A., „*The Electronic structures of silicon, aluminum, and magnesium in tetrahedral coordination with oxygen from SCF-X α MO calculations*”, *Journal of the American Chemical Society*, 97, 17, 1975,
- [50] Tossell J. A., „*A comparison of silicon-oxygen bonding in quartz and magnesium olivine from X-ray spectra and molecular orbital calculation*”, *American Mineralogist*, 62, 136-141, 1977,
- [51] Nassau K., „*The physics and chemistry of color: The fifteen causes of color*”, John Wiley and Sons. Inc., New York, 2001,
- [52] Nassau K., „*The causes of color*”, *Scientific American*, 243, 4, 124-154 (Provides an excellent summary of the subject.), 1980,
- [53] Fritsch E., Rossman G. R., „*An update on color in gems, Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metals*”, *Gems and Gemology*, 23,3, 126-139, 1987,
- [54] Fritsch E., Rossman G. R., „*An update on color in gems, Part 2: Colors involving multiple atoms and color centers*”, *Gems and Gemology*, 24, 1, 3-15, 1988,
- [55] Fritsch E., Rossman G. R., „*An update on color in gems, Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena*”, *Gems and Gemology*, 24, 2, 81-102, 1988,
- [56] Flvš G. H., Hocł D. D., „*On the origin of "reverse" pleochroism of a phlogopite*”, *Canadian Mineralogist*, 10, 25-34, 1969,
- [57] Manning P. C., „*Optical absorption spectra of fests in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets*”, *Canadian Mineralogist*, 1, 826-83, 1972,
- [58] Hogan D. D., Brown, F. F., Pritchard, A. M., „*Biabsorption, Mössbauer spectra, and chemical investigation of five phlogopite samples from Quebec*”, *Canadian Mineralogist*, 10, 710-722, 1970,
- [59] Adams I., Thomas J. M., Bancroft G. M., „*An ESCA study of silicate minerals*”, *Earth and Planetary Science Letters*, 16, 429, 4, 1972,

6 Rozdział VI

Wyniki eksperymentalne:

mayenit - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_8\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{O}_8(\text{O}_1\Box_5)$

6.1. Dotychczasowa wiedza na temat minerałów o strukturze mayenitu

Mayenit należy do minerałów tlenkowych o wzorze $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, a jego nazwa wywodzi się od nazwy miasta Mayen leżącego w Górach Eifel w Niemczech, w których po raz pierwszy odkryty został w obrębie skał wulkanicznych [1].

Ze względu na niewielkie rozmiary naturalnych kryształów (60-80 μm) oraz rzadkie występowanie w przyrodzie, wykonywane do tej pory badania fizykochemiczne koncentrowały się w głównej mierze na syntetycznych odmianach tego minerału. Okazało się, że strukturę mayenitu można w stosunkowo prosty sposób zsyntezować wykorzystując konwencjonalne reakcje zachodzące w ciele stałym pomiędzy CaCO_3 oraz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. W wyniku wymieszania obu reagentów w stosunku stechiometrycznym 12:7 oraz poprzez mechaniczne mielenie w moździerzu agatowym przez około 6 godzin, uzyskuje się proszek, który następnie podlega spiekaniu w tyglach platynowych (przez 24h w temperaturze 1350⁰ C) [2, 3, 4].

Warto podkreślić, że struktura krystaliczna mayenitu już od samego początku wzbudzała bardzo duże zainteresowanie wśród osób związanych z nauką oraz przemysłem [5]. Okazało się, że jony glinu występują w nim w dwójakiej pozycji tworząc tetraedry $[\text{Al}(\text{O})_4]$ oraz $[\text{Al}(\text{O})_4]$. Wraz z kationami wapnia w podjednostkach oktaedrycznych tworzą one specyficzny układ w postaci pustek strukturalnych o średnicy $\sim 5.0 \text{ \AA}$. Pokazano także, że swobodny jon tlenu O^{2-} , zlokalizowany w centrum pustki strukturalnej, powoduje przesunięcie niemal wszystkich jonów otaczających pustkę; za wyjątkiem kationów glinu

w $[\text{Al}_2\text{O}_4]$, których koordynacja się nie zmienia [6, 7, 8]. Dodatkowo obecność jonu O^{2-} silnie wpływała na wzrost przewodności jonowej kryształu (0.5-100 S/cm) będącej tylko o rząd wielkości niższą niż znany w świecie elektrolit oparty o domieszkowany itrem tlenek cyrkonu [9]. Warto także podkreślić, że mayenit przygotowany w postaci $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ należy do materiałów optycznie przezroczystych, ale charakteryzujących się niewielką przerwą energetyczną (0.6 eV). Własności te powodują, że materiały oparte na strukturze mayenitu mogą znaleźć zastosowanie przy produkcji m.in. nowego typu przewodników anionowych [8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Badania związane ze strukturą mayenitu pokazały również, że jego skład chemiczny powinien być opisywany jako $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$ gdzie fragment strukturalny objęty „nawiasem” stanowi szkielet minerału, podczas gdy swobodny tlen może być łatwo zastępowany przez inne aniony tj. halogenki (Cl^- , F^-) [19], rodniki tlenowe (O_2^{2-} , O^-) [15, 20, 21, 22, 23], grupy hydroksylowe (OH^-), [15, 20, 24] siarczki (S^-) [25], grupy siarczanowe $[\text{SO}_4]^{2-}$ czy też swobodne elektrony [8] lub aniony wodorowe [26].

Specyficzna struktura krystaliczna mayenitu i jego analogów umożliwia akumulowanie znacznych ilości siarki, której obecność wpływa na wzrost temperatury topienia siarkowej odmiany minerału [27]. Mayenit znajduje przy tym zastosowanie jako katalizator podczas spalania związków organicznych, materiał wykorzystywany w procesach odsiarczania metali lub rafinacji nisko krzemowych gatunków stali [28]. Próbowano także, podobnie jak to ma miejsce dla rondorfitu, domieszkować matrycę mayenitu pierwiastkami z grupy ziem rzadkich w celu wyindukowania zjawisk luminescencyjnych [29, 30].

Spośród wszystkich przedstawionych powyżej zastosowań aplikacyjnych, zdecydowana większość dotyczy form syntetycznych. Jeżeli chodzi o naturalne odmiany, to charakteryzują się one głównie własnościami sorpcyjnymi. W efekcie największe perspektywy wiąże się z procesem akumulacji dużych ilości wody w swojej strukturze [31, 32]. Jeżeli połączyć tą wiedzę z faktem, że mayenit występuje powszechnie w cementach portlandzkich, to bez wątpienia minerał ten może posiadać odpowiednie własności polepszające wiązanie cementu [33, 34].

Badania prowadzone przez grupę dr hab. Galuski pokazały również, że mayenit występujący w środowisku naturalnym zawiera niewielką zawartość procentową chloru lub fluoru, a zatem powinien być opisywany odpowiednio wzorem $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ [32, 35] lub $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{32}\text{F}_2$ [36], a nie jak do tej pory sądzono jako $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [1, 2, 8, 22, 29, 37, 38]. Co ciekawe, mayenit zawierający w swojej strukturze jony chloru jest identyczny

z minerałem znalezionym w meteorycie węglanowo-żelazistym NWA 1934 i nazwanym „brearleyit”³ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ [40]. Zaproponowano, zatem aby naturalną odmianę minerału opisywać terminem **chlormayenit**, podczas gdy obowiązująca do tej pory nazwa „mayenit” powinna objąć tylko odmiany syntetyczne [2, 14, 22, 29, 30, 37, 38, 39]. Rozróżnienie takie ma uzasadnienie między innymi podczas badania minerałów zawierających chlor, które są silnie reaktywne w obecności wody [41] - pierwotnie bezwodna faza może ulegać w stosunkowo łatwy sposób przekształceniu do fazy uwodnionej opisywanej wzorem $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ [20, 42].

Najnowsze badania wykonane pod kierunkiem dr hab. Galuskina pokazały, że chlormayenit ma większą niż do tej pory uważano zdolność do akumulowania grup hydroksylowych w swojej strukturze. Hipotezę tą powiązano ze zmianą koordynowania niektórych kationów glinu z tetraedrycznej na oktaedryczną wg schematu $(\text{O}^{2-} + \text{Cl}) \rightarrow 3(\text{OH})^-$, w którym jednocześnie dochodzi do podstawienia anionu tlenu oraz chloru grupami hydroksylowymi [32]. Okazuje się także, że proces całkowitej hydratacji może prowadzić do utworzenia fazy opisywanej jako $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_6$ [32]. Zaproponowany mechanizm hydratacji może także stanowić pierwszy krok pozwalający w pełni opisać pochodzenie – katoitu $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, minerału z grupy granatu, stanowiącego pierwotną fazę obecną w cementach klinkierowych [43].

Wstępne badania pokazały, że chlormayenit stanowi fazę przejściową pomiędzy $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\text{Cl}_2\Box_4]$ i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_6[\Box_6]$. Podobny mechanizm został także zaobserwowany w przypadku odmiany fluorowej mayenitu opisywanej jako $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{32}\text{F}_2$ [32, 44, 45, 46]. Podobnie jak poprzednio minerał ten jest fazą przejściową pomiędzy $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\text{F}_2\Box_4]$ i $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_6[\Box_6]$.

W regionach kaldery wulkanicznej Górnej Czegemu (Rosja) oraz pustyni Negev (Izrael) grupa pod kierunkiem dr hab. Galuskina odkryła dwie nowe odmiany minerałów: chlorkyuygenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ [47] oraz fluorkyuygenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ [48], stanowiące skrajne człony w roztworze stałym we wspomnianej wcześniej serii mineralnej. Otrzymały one swoje nazwy od bałkarskiego słowa „kyuygen” oznaczającego „spalony szczyt górski”. Minerały te charakteryzują się identyczną strukturą jak w przypadku mayenitu, ale geneza ich powstania związana jest z innym mechanizmem inkorporacji wody molekularnej aniżeli we wcześniej opisanych analogach naturalnych. Zasugerowano, że cząsteczki wody zajmują tę samą pozycję w strukturze krystalicznej, co

³ W 2014 roku nazwa „brearleyit” została zdyskredytowana przez komisję do spraw nowych minerałów

chlor/fluor tworząc wiązania wodorowe z atomami tlenu tworzącymi pustkę strukturalną [32]. Warto podkreślić, że w tego typu minerałach obecność cząsteczek wody nie wpływa na zmiany koordynowania glinu, jak to miało miejsce w przypadku chlormayenitu czy też fluormayenitu.

W świetle najnowszych badań, zespół dr hab. Galuski zaproponował nową klasyfikację minerałów o strukturze mayenitu, która w 2014 roku została zaaprobowana przez Komisję Nowych Minerałów, Nazewnictwa i Klasyfikacji (ang. Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification - CNMNC), pracującej przy Międzynarodowym Stowarzyszeniu Mineralogicznym (ang. International Mineralogical Association - IMA). Dla wszystkich minerałów wchodzących w skład nowo przyjętej grupy minerałów zaproponowano ogólny wzór chemiczny $M_{12}\{T1_{8-x}T'1_x\}T2_6O_{32-x}(OH)_{3x}[X_{6-3x}]$, gdzie $x = 0-2$, M oznacza pozycję poliedryczną wapnia, T1 i T'1 dotyczy pozycji oktaedrycznej oraz tetraedrycznej centrowanej przez Al, Fe^{3+} , Mg, Ti., T2 obejmuje pozycję tetraedryczną obsadzaną przez Al, Si, Fe^{3+} ... oraz X związaną z centrum pustki strukturalnej minerału. Nowa klasyfikacja minerałów objęła 6 odkrytych i do tej pory częściowo opisanych faz naturalnych, w których wyróżniono grupę mayenitu (tlenki) oraz grupę wadalitu (krzemiany). W grupie mayenitu wyróżniono cztery minerały: chlormayenit - $Ca_{12}Al_{12}O_{32}Cl_2$ [1, 32], fluormayenit - $Ca_{12}Al_{12}O_{32}F_2$ [36], chlorkyuygenit - $Ca_{12}Al_{12}O_{32}[(H_2O)_4Cl_2]$ [47], fluorkyuygenit - $Ca_{12}Al_{12}O_{32}[(H_2O)_4F_2]$ [48], podczas gdy w grupie wadalitu wyróżniono dwa minerały: wadalit - $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{32}Cl_6$ [1, 49, 50, 51] oraz eltyubuyit - $Ca_{12}Fe^{3+}_{10}Si_4O_{32}Cl_6$ [52].

Przedstawione problemy wynikające z dużej reaktywności odmian naturalnych minerałów z grupy mayenitu w stosunku do wody spowodowały, że postanowiono wykonać szereg badań głównie rentgenograficznych oraz spektroskopowych w celu pełniejszego scharakteryzowania struktury krystalicznej takich minerałów. Na tej bazie po raz pierwszy zaproponowano opis mechanizmów, które odpowiadają za procesy inkorporacji grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody do struktury minerałów z grupy mayenitu. Przeprowadzono również, w oparciu o analizę widm rozproszenia Ramana, charakterystykę wiązań wodorowych powstających w strukturze na skutek procesu hydratacji oraz hydroksylacji. Badania eksperymentalne pozwoliły także określić stabilność termiczną oraz zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem zmian temperatury. W efekcie dla badanych minerałów określono charakterystyczne temperatury, w których dochodzi do procesów dehydratacji oraz dehydroksylacji. W kolejnych

rozdziałach pracy przedstawione zostaną wyniki badań oparte o każdą z wyżej wspomnianych technik badawczych. Przedstawione w pracy wyniki będą miały przede wszystkim duże znaczenie dla wskazania nowych materiałów mogących znaleźć zastosowanie przy produkcji lepszych, bardziej wytrzymałych oraz cechujących się lepszymi parametrami, cementów klinkierowych.

6.2. Własności makroskopowe

Badania wykonane dla „brearleyitu” znalezione w meteorycie NWA 1934 pokazały, że minerał ten tworzy niewielkie kryształy o rozmiarach dochodzących do 20-60 μm . Optycznie jest przezroczysty, a w rozproszonym świetle odbitym ma barwę oliwkową, co określono na podstawie schematu opisywanego przez *Kelly et. al.* [53]. Minerał ten jest izotropowy (współczynnik załamania światła $n = 1.600$) i nie wykazuje luminescencji [40]. Rysa, twardość oraz połysk nie zostały określone ze względu na zbyt małe wielkości kryształów. W mineralu nie stwierdzono łupliwości, a gęstość obliczona teoretycznie wyniosła 2.797 g/cm^3 . Jak pokazały późniejsze badania podobne cechy fizyczne zostały przypisane do fazy o praktycznie identycznym składzie chemicznym znalezionej i opisanej w skałach wapniowych z Gór Eifel. Jedyną zauważalną różnicą jest wielkość ziaren, które w przypadku fazy pochodzenia ziemskiego występują w postaci pojedynczych ziaren, których rozmiary nie przekraczały 30 μm . Ze względu jednak na podobne własności fizyczne obu minerałów, w dalszej części pracy skupiłem się na charakterystyce minerału znalezionego w skałach utworzonych w wyniku procesów geologicznych na Ziemi (chlormayenit), a nie w skałach powstałych w przestrzeni kosmicznej („brearleyit”).

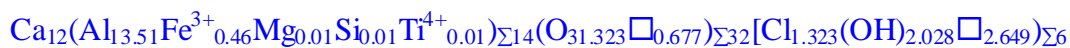
Dwie nowe pochodne mayenitu (chlorkyuygenit oraz fluokuygenit), opisane po raz pierwszy przez grupę dr hab. Galuskina i zatwierdzone jako nowe minerały w 2012 oraz 2013 roku, tworzą okrągłe tristetradryczne⁴ pojedyncze kryształy o rozmiarach nieprzekraczających 30 μm . W przyrodzie kryształy te zwykle są bezbarwne, rzadziej zielonkawe lub żółtawe. Ze względu na niewielki rozmiar ziaren barwa została określona, podobnie jak w przypadku brearleyitu, na podstawie schematu optycznego danego przez *Kelly et. al.* [53]. Przełam określono jako biały, podczas gdy połysk jako szklisty. Pod względem optycznym obie fazy są izotropowe o współczynniku załamania światła

⁴ Kryształy tworzące strukturę tetraedyczną z niżej symetryczną piramidą trójkątną zbudowaną na każdej ścianie kryształu

$n = 1.672(1)$ (chlorkyuygenit) oraz $n = 1.670(1)$ (fluorkyuygenit). W minerałach tych nie stwierdzono luminescencji ani łupliwości, a obliczona gęstość wynosiła 2.941 g/cm^3 (chlorkyuygenit) oraz 2.873 g/cm^3 (fluorkyuygenit). Badania optyczne pokazały także, że kryształy obu minerałów mogą wykazywać własności anizotropowe. Chciałbym tutaj wspomnieć, że wspomniane cechy fizyczne umożliwiają rozpoznanie i rozróżnienie obu faz od innych o zbliżonym składzie chemicznym.

6.3. Badania składu chemicznego

Analizy EPMA wykonane przez grupę dr hab. Galuskina (Tabela 6.1.) dla kryształów pochodzących z regionu Eifel [32] pokazały, że empiryczny wzór minerału:



proceedzi do wzoru ogólnego chlormayenitu w postaci: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32-x}\text{Cl}_{2-x}(\text{OH})_{3x}$ ($x \sim 0.75$)

Powyższy wzór ogólny zastosowany dla dwóch pochodnych, naturalnych odmian mayenitu pozwalała, w oparciu o wyniki badań EPMA (Tabela 6.2., 6.3.) wyznaczyć ich wzory empiryczne i ogólne. W efekcie dla:

- chlorkyuygenitu wzór empiryczny:



proceedzi do wzoru ogólnego tej pochodnej w postaci: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]$

- fluorkyuygenitu otrzymano wzór:



pozwalający na zapisanie wzoru ogólnego tego minerału jako: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$

Analizy EPMA wykazują zatem obecność niewielkiej ilości domieszek innych pierwiastków tj. (Mg^{2+}), Fe^{3+} , Ti^{4+} , Si^{4+} , które podstawiają częściowo Al^{3+} , podczas gdy jony OH^- oraz molekuly H_2O zajmują częściowo pozycję Cl lub F.

6.4. Wyniki i interpretacja

Badania rentgenograficzne oparte na dyfrakcji monokrystalicznej

Wyniki udokładnienia struktury chlormayenitu, chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu jednoznacznie potwierdzają ich przynależność do grupy przestrzennej

$1\bar{4}3d$, a zatem do tej samej, do której należą odmiany syntetyczne jak również inne pochodne tego minerału opisywane w literaturze [29, 37, 38, 39, 43].

Komponent	wt. %	Zakres	Wzorzec
SiO ₂	0.03	0 - 0.05	wolastonit
CaO	45.31	44.66 - 46.02	wolastonit
Al ₂ O ₃	46.38	45.46 - 46.99	ortoklaz
MgO	0.03	0 - 0.05	diopsyd
Cl	3.16	2.81 - 3.38	tugtupit
TiO ₂	0.02	0 - 0.08	rutyl
Fe ₂ O ₃	2.50	2.32 - 2.64	hematyt
H ₂ O	1.23		
Suma całkowita z uwzględnieniem wody	97.65		

Formuła obliczona na podstawie 26 kationów

Si ⁴⁺	0.01
Ca ²⁺	12.00
Al ³⁺	13.51
Mg ²⁺	0.01
Ti ⁴⁺	0.01
Fe ³⁺	0.46
Cl	1.32
OH*	2.03

Tabela 6.1. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie dwunastu różnych pomiarów z mikroanaliz EPMA (n = 12) dla chlormayenitu. * koncentracja grup OH obliczona została na podstawie obliczeń krystalochemicznych w celu zbilansowania ładunku całego układu [32].

Komponent	wt. %	Zakres	Wzorzec
SiO ₂	0.70	0.53 - 0.92	wolastonit
CaO	43.67	43.09 - 44.15	wolastonit
Al ₂ O ₃	43.04	42.09 - 44.05	ortoklaz
Cl	5.36	5.08 - 5.84	tugtupit
TiO ₂	0.17	0.10 - 0.24	rutyl
Fe ₂ O ₃	4.27	3.86 - 4.81	hematyt
H ₂ O	4.25		
Suma całkowita z uwzględnieniem wody	100.25		

Formuła oparta na 26 kationów

Si ⁴⁺	0.18
Ca ²⁺	11.98
Al ³⁺	12.99
Ti ⁴⁺	0.03
Fe ³⁺	0.82
Cl	2.38
H ₂ O*	3.62
OH*	0.09

Tabela 6.2. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie dwunastu różnych pomiarów z mikroanaliz EPMA (n = 12) dla chlorkyuygenitu. * koncentracja grup OH oraz H₂O obliczona została na podstawie obliczeń krystalochemicznych w celu zbilansowania ładunku całego układu.

Komponent	wt. %	Zakres	Wzorzec
SiO ₂	0.89	0.44 - 1.41	<i>diopsyd</i>
CaO	44.46	44.01 - 45.15	<i>diopsyd</i>
Al ₂ O ₃	45.00	44.40 - 45.40	<i>ortoklaz</i>
F ⁻	2.38	1.84 - 2.84	<i>fluorflugopit</i>
TiO ₂	0.04	0 - 0.07	<i>rutyl</i>
Fe ₂ O ₃	2.10	1.59 - 2.68	<i>hematyt</i>
H ₂ O	4.71		
Suma całkowita z uwzględnieniem wody	98.76		

Formuła oparta na 38 anionów

Si ⁴⁺	0.22
Ca ²⁺	12.03
Al ³⁺	13.34
Ti ⁴⁺	0.01
Fe ³⁺	0.40
F ⁻	1.89
H ₂ O*	3.80
OH*	0.31

Tabela 6.3. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie dwunastu różnych pomiarów z mikroanaliz EPMA (n = 12) dla fluorkyuygenitu. * koncentracja grup OH oraz H₂O obliczona została na podstawie obliczeń krystalochemicznych w celu zbilansowania ładunku całego układu.

Otrzymane wyniki tylko nieznacznie odbiegają od danych uzyskanych przez *Tolkatcheva et. al.*, która udokładniła strukturę minerału do grupy przestrzennej $I\bar{4}32$ uwzględniając osie 2-krotne zamiast płaszczyzn symetrii [2]. Innym wyjaśnieniem różnic w przypisaniu do danej grupy symetrii może być różna stechiometria lub położenie kationów wapnia w strukturze krystalicznej, co potwierdziły wyniki uzyskane dla mayenitu ubogiego w wapń oraz tlen [54]. Mogą na to wskazywać również różnice w wyznaczonych parametrach komórki elementarnej. I tak stałe sieci krystalicznej wyznaczone dla chlormayenitu ($a = 12.0320(4) \text{ \AA}$) oraz chlorkyuygenitu ($a = 12.0285(1) \text{ \AA}$), są nieco większe niż uzyskane dla fluorkyuygenitu ($a = 11.966(2) \text{ \AA}$), jak również dla odmian badanych przez *Büssem et. al.* ($a = 11.989 \text{ \AA}$) [5] oraz *Tolkatcheva et. al.* ($a = 11.987 \text{ \AA}$) [2].

Badania rentgenograficzne prezentowane w literaturze pokazują, że ogólny wzór krystalochemiczny minerałów z grupy mayenitu można zapisać w postaci $M_{12}Tl_8T2_6O_{124}O2_8X_6$, gdzie M oznacza pozycję Ca, Tl - pozycję piramidy trygonalnej centrowanej na glinie lub na kationach Fe³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, a T2 - pozycję zajmowaną przez idealny tetraedr Al. Poza tym strukturę krystaliczną minerałów z grupy mayenitu

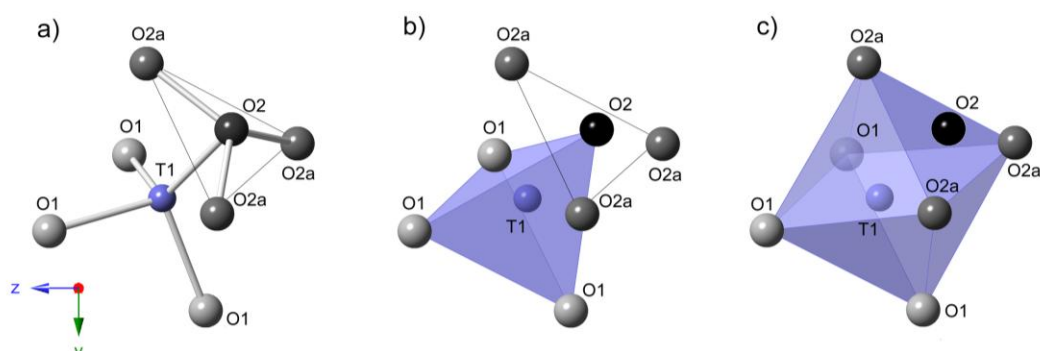
charakteryzuje obecność 6-iu pustek strukturalnych o symetrii S_4 , z których każda zbudowana jest z 2 kationów wapnia oraz ośmiu narożnie dzielonych tetraedrów glinowych $[AlO_4]$. Każda pustka jest powiązana z sąsiednimi poprzez tzw. okna utworzone przez M-O1-T2-O1-T1-O2. Pod względem stechiometrycznym struktura krystaliczna mayenitu opisywana jest jako $[Ca_{12}Al_{14}O_{32}]^{2+}$, generując dodatni ładunek w sieci, który w typowych syntetycznych fazach opisywanych do tej pory w literaturze kompensowały atomy tlenu występujące w pustkach strukturalnych. Co więcej, jony O^{2-} rozłożone są w pozycji X w sposób przypadkowy, w jednej na sześć chemiczne równoważnych pustek strukturalnych. Takie rozłożenie atomów wewnątrz pustek strukturalnych wpływa na dystorsję całej sieci krystalicznej. Biorąc to wszystko pod uwagę, strukturę mayenitu można przybliżyć wzorem: $Ca_{12}Al_8Al_6O_{24}O_8(O_1\Box_5)$ [32].

W zależności od rodzaju swobodnego jonu występującego w strukturze mayenitu zmianie ulegają średnice jego pustek strukturalnych. I tak w przypadku obecności tlenu O^{2-} średnica pustki wynosi 4.42 Å, w obecności jonów OH^- , O^- , O_2^- , H^- , F^- , Cl^- wzrasta do 4.9 Å osiągając maksymalną średnicę 5.54 Å dla pustki strukturalnej pozbawionej jonu [55]. Takie zmiany średnicy pustki strukturalnej wynikają przede wszystkim z oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy kationami Ca^{2+} lub Al^{3+} oraz rodzaju anionu występującego w obrębie samej pustki strukturalnej. Warto także podkreślić, że w przypadku podstawiania w sieci krystalicznej kationów Al przez kationy Si wg schematu $(Si^{4+} + Cl^-) \leftrightarrow (Al^{3+} + \Box)$ wzrasta liczba dodatkowych jonów w strukturze krystalicznej minerału. W efekcie w minerałach z grupy wadalitu obserwuje się pełne obsadzenia wszystkich pozycji atomowych, co przedstawia wzór empiryczny w postaci $Ca_{12}Al_8(Al_2, Si_4)O_{24}O_8Cl_6$ [44].

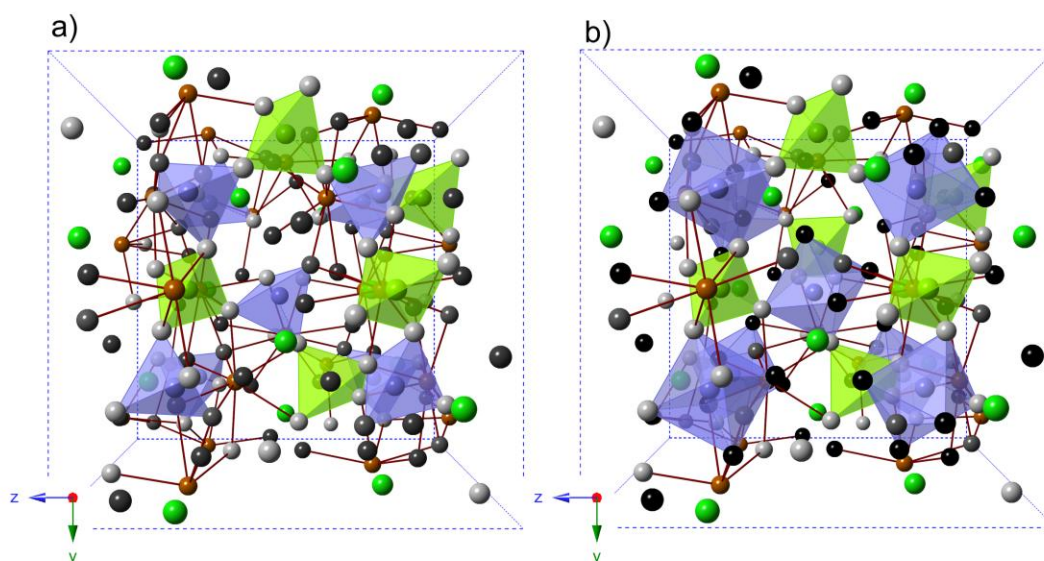
Badania rentgenograficzne - chlormayenit

Wcześniejsze badania wykonane dla „brearleyitu” pokazały jego dużą zbieżność z ogólnym modelem struktury zakładanym dla mayenitu [40]. W przypadku $Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ jony chloru zajmują pozycje w centrum pustki strukturalnej utworzonej przez sieć tetraedrów glinowych oraz kationy Ca [37] występujące w dwóch równoważnych pozycjach w strukturze [37, 40]. Wyniki udokładnienia struktury wykonane przez grupę dr hab. Galuskina dla chlormayenitu pokazały jednak pewne znaczące odstępstwa, których do tej pory nikt nie brał pod uwagę przy rozpatrywaniu struktury krystalicznej tego minerału [32].

Analiza map różnicowych Fouriera otrzymanych w oparciu o dane dyfrakcyjne zasugerowała obecność potrójnie nieuporządkowanego zaburzania wokół pozycji tlenu O2. Z kolei wyniki gęstości elektronowej uzyskane przy założeniu występowania dodatkowych atomów w pozycjach O2a wskazała na symetryczne rozłożenie atomów tlenu w odległości 1.55 Å w odniesieniu do pozycji O2 pierwotnie zakładanej w strukturze idealnego mayenitu (Rys. 6.1a.). Okazuje się przy tym, że wokół tlenu O2 powstaje układ o charakterze trójkątnym, w którym odległości $d_{O2a-O2a}$ wynoszą 2.64 Å (Rys. 6.1b.). Biorąc pod uwagę niewielkie odległości pomiędzy O2 oraz O2a stwierdzono, że obie pozycje nie mogą istnieć jednocześnie w strukturze minerału. Stąd też, w wyniku procesu udokładnienia struktury wolne pozycje przy O2 ograniczono dla O2a w stosunku 1/3, a samo obsadzenie O2 (~10%) przez 3x O2a odnotowane zostało przez naszą grupę po raz pierwszy (Tabela 6.4.).



Rys. 6.1. Warianty koordynowania pozycji T1 w strukturze krystalicznej chlormayenitu. a) sytuacja, w której oś trójkrotna przechodzi przez O2 i T1, a obsadzenie pozycji O2a jest rzędu ~10% przy jednocześnie takiej samej procentowej wakancji obserwowanej w pozycji O2, b) w momencie gdy pozycje O2a są nieobsadzone, w strukturze krystalicznej pojawia się koordynowanie $[AlO_4]$, w którym atom glinu w pozycji T1 otoczony jest przez O2 i 3x O1, c) obecność tlenów w pozycji O2a przy jednoczesnym braku obsadzenia pozycji O2 prowadzi do powstania koordynacji oktaedrycznej $[AlO_6]$, w której centralny atom występujący w pozycji T1 otoczony jest przez 3x O2a i 3x O1 [32].



Rys. 6.2. a) Pierwotny model struktury krystalicznej minerałów z grupy mayenitu, który tworzą tetraedrycznie koordynowane atomy w pozycji T1 (zielony) oraz T2 (fioletowy) przy czym atomy O1 oznaczono w postaci jasno szarych, O2 - czarnych, Cl - zielonych oraz Ca - brązowych kul. b) Rzeczywisty model struktury chlormayenitu zakłada występowanie w niektórych pozycjach T1 oktaedrycznie koordynowanego jonu Al^{3+} otoczonego przez 3x O2a oraz 3x O1. Wynika to z przesunięcia atomu glinu, co powoduje powstanie nieregularnej odległości Al-O [32].

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
M	Ca	0.137837(8)	0	0.2500	0.00596(1)	1
T1	Al	0.016173(9)	0.016173(9)	0.016173(9)	0.00473(3)	0.94
T1	Fe	0.016173(9)	0.016173(9)	0.016173(9)	0.00473(3)	0.06
T2	Al	0.8750	0.0000	0.2500	0.00313(4)	1
O1	O	0.03540(2)	0.44471(2)	0.15014(2)	0.00685(4)	1
O2	O	0.18393(3)	0.18393(3)	0.18393(3)	0.00783(7)	0.9065(11)
O2a	O	0.2011(3)	0.2848(2)	0.1055(3)	0.0070(5)	0.0934(11)
X	Cl	0.3750	0	0.2500	0.01030(14)	0.2181(10)

Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M	0.00692(3)	0.00657(3)	0.00439(3)	0.00056(2)	0.000	0.000
T1 (Al)	0.00473(3)	0.00473(3)	0.00473(3)	0.00104(3)	0.00104(3)	0.00104(3)
T1 (Fe)	0.00473(3)	0.00473(3)	0.00473(3)	0.00104(3)	0.00104(3)	0.00104(3)
T2	0.00260(6)	0.00340(5)	0.00340(5)	0.000	0.000	0.000
O1	0.00781(8)	0.00612(8)	0.00663(8)	0.00075(6)	-0.00349(7)	-0.00171(6)
O2	0.00783(7)	0.00783(7)	0.00783(7)	-0.00181(7)	-0.00181(7)	-0.00181(7)
O2a	0.0088(9)	0.0021(8)	0.0103(10)	-0.0022(7)	0.0002(8)	0.0010(7)
X	0.0047(2)	0.01313(19)	0.01313(19)	0.000	0.000	0.000

Tabela 6.4. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla chlormayenitu [32]. Poprzez Sof oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego [56], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

W przypadku idealnej struktury chlormayenitu („breatlyeitu”) atomy tlenu obecne w pozycji O2 oraz 3xO1 stanowiły wierzchołki tetraedru, z centralnym atomem glinu

występującym w pozycji T1 (Rys. 6.2a.). W przypadku chlormayenitu pochodzącego z regionu Eifel zaobserwowane podstawienie jednego z atomów tlenu w pozycji O2 przez 3x O2a prowadzi do zmiany koordynowania z tetraedrycznej ($T2_{tet}$) na oktaedryczną ($T2_{okt}$) (Rys. 6.2b.). Na uwagę zasługuje przy tym fakt, że w obrębie jednej pustki strukturalnej dochodzi do zmiany koordynowania tylko w obrębie jednej podjednostki glinowo-tlenowej. Zmiany koordynowania powodują także niewielkie przesunięcie atomów glinu z pozycji T1 w kierunku centrum trójkąta utworzonego przez trzy dodatkowe atomy tlenu. Prowadzi to do wzrostu anizotropowych parametrów w przypadku atomów glinu w pozycji T1 (Tabela 6.4.).

Proces udokładnienia struktury pokazał ponadto obecność dwóch wiązań O2a-Ca oraz jednego pomiędzy O2a i oktaedrycznie koordynowanym atomem glinu w T1 sugerując również występowanie protonów w pobliżu tlenu O2a. Gęstość elektronowa w przypadku atomów wodoru jest jednak zbyt mała, aby mogła zostać w pełni wyznaczona na podstawie różnicowej mapy Fouriera [32]. Stąd też, badania rentgenograficzne pozwalają tylko spekulować na temat obecności wiązania wodorowego, jak również oddziaływania donor-akceptor (D-A) pomiędzy grupami OH i ich potencjalnymi akceptorami (Tabela 6.5.) [57].

Donor	Akceptor	Różnica pomiędzy walencyjnością	Odległość międzyatomowa [Å]
O2a	O2a	-0.0152	2.64
O2a	O1	-0.0783	2.74
O2a	O1	-0.0783	2.78
O2a	O1	-0.0783	2.82
O2a	O1	-0.0783	2.92

Tabela 6.5. Potencjalne odległości pomiędzy akceptorem oraz donorem w przypadku chlormayenitu.

Model udokładnienia struktury chlormayenitu zakłada, że najbliższym potencjalnym akceptorem protonów mogą być atomy w pozycji O2a tworzące oktaedr $[AlO_6]$, w którym długość wiązania donor-akceptor (D-A) wynosi około 2.64 Å (Rys. 6.3a.). Inną możliwością jest obecność atomów tlenu O1 w przypadku wiązania O2a-O1-O1 w obrębie trójkąta tworzącego oktaedr $[AlO_6]$. W tym przypadku odległości D-A wnoszą odpowiednio 2.74 Å oraz 2.78 Å (Rys 6.3a.). Kolejnymi potencjalnymi akceptorami mogą być atomy tlenu występujące w pozycji O1 po przeciwległej stronie pustki strukturalnej tworzące tetraedry $[TiO_4]$ ($D-A \approx 2.82$ Å), jak również atomy O1 zlokalizowane

Figure 1 consists of three panels (a, b, c) illustrating the crystal structure of $\text{Ca}_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(a) Local structure around a TiO_6 octahedron. The distances are labeled as follows:

- O1-O2a : 2.78 Å
- O2a-O2a : 2.64 Å
- O1-O2a : 2.74 Å

(b) Top view of the crystal structure. The distances are labeled as follows:

- O1-O2a : 2.92 Å
- O1-O2a : 2.82 Å

(c) Side view of the crystal structure. The distances are labeled as follows:

- Ca-O2a : 3.45 Å
- Ca-O2a : 3.94 Å
- O2a-O2a : 4.05 Å
- O1-O2a : 4.41 Å
- O1-O2a : 4.18 Å
- O1-O2a : 5.23 Å
- O1-O2a : 3.60 Å

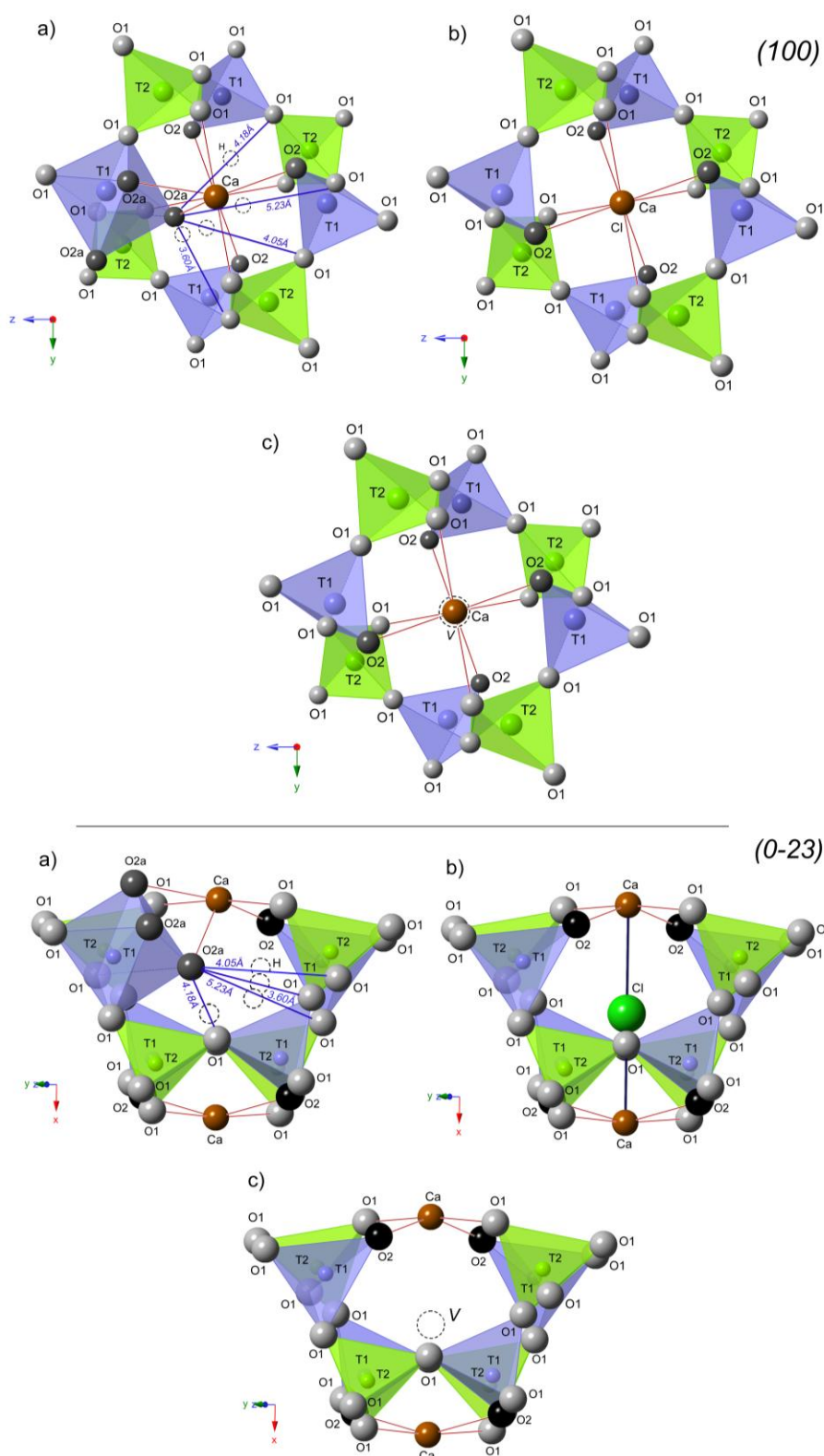
Dotychczasowe badania wykonane dla „brearleyitu” oraz odmian syntetycznych mayenitu wskazywały, że pustki strukturalne tych minerałów mogą pozostawać niezapełnione lub mogą zawierać jony Cl^- , H^- , O^- , O^{2-} lub O_2^{2-} , OH^- . Zakładano przy tym istnienie tylko dwóch różnych typów pustek strukturalnych charakterystycznych dla tego typu minerałów. Przeprowadzone w naszym zespole badania dla naturalnego chlormayenitu pokazały, że rzeczywista struktura tego minerału zawiera trzy typy pustek strukturalnych (Rys. 6.4.), z których:

- P1_{Chlormavenit},

- (2) 37% pustek utworzonych jest przez jeden oktaedr powstały w wyniku podstawiania $O2 \rightarrow (3x O2a)$, z podobnym tetraedrycznym układem atomów w pozycji T1 oraz $T2 \rightarrow P2_{\text{Chlormayenit}}$,
- (3) 41% pustek strukturalnych utworzonych przez 8 tetraedrów T1 oraz T2 pozostaje nieobsadzonych $\rightarrow P3_{\text{Chlormayenit}}$.

Odległość międzyatomowa [Å]		
M	-O1 x2	2.386(4)
	-O1 x2	2.496(4)
	-O2 x2	2.416(4)
	-X	2.854(2)
	-O2a x2	2.256(4)
	-O2a x2	2.485(5)
T1	-O1 x3	1.790(4)
	-O2	1.714(8)
	-O2a x3	2.098(5)
T2	-O1 x4	1.746(4)
O2a*	-Cl	1.770(5)
O2a	-O2	1.552(4)

Tabela 6.6. Odległości międzyatomowe dla chlormayenitu, * oznacza obecność dodatkowego tlenu związana z procesem hydratacji, podczas gdy T1 oraz T2 to pozycje glinu.



Rys. 6.4. Rodzaje pustek strukturalnych obecne w strukturze chlormayenitu (a) P1_{Chlormayenit}, b) P2_{Chlormayenit}, c) P3_{Chlormayenit}) zasugerowane na podstawie analiz EPMA oraz danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (0-23) oraz (100), potencjalne odległości D-A zaznaczono w postaci niebieskich linii, a położenia wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Badania rentgenograficzne - chlorkyuygenit i fluorkyuygenit

Chlorkyuygenit oraz fluorkyuygenit są minerałami o podobnej strukturze krystalicznej zbliżonej do syntetycznej odmiany mayenitu, a opisanej ogólnym wzorem $M_{12}T1_8T2_6O1_{24}O2_8X_6$, gdzie M, T1 i T2 oznaczają pozycje poszczególnych atomów, podobnie jak w przypadku wcześniej omawianego chlormayenitu. Pozycja X oznacza centrum dużej pustki strukturalnej, którą obsadzają głównie jony Cl^- lub F^- powodując, że średnica samej pustki jest bliska 5.0 Å. W pozycji X stwierdzono także występowanie grup OH lub H_2O , których obecność nie powinna jednak prowadzić do zmiany koordynowania atomów glinu, jak to miało miejsce w przypadku opisanego wcześniej minerału.

Badania rentgenograficzne pokazały, że w strukturze chlorkyuygenitu pozycja X jest w pełni obsadzona, co sugeruje relacja $3.62(2)O + 2.38(2)Cl$. Wyniki te są także bardzo bliskie do rezultatów uzyskanych z EPMA na podstawie obliczeń zawartości H_2O , a mianowicie $\{3.57O [=H_2O]_{obliczenia} + 2.42[(=Cl_{2.33} + (OH_{0.09}))]\}$ [47].

Podobne badania wykonane dla fluorkyuygenitu świadczą, że również w tym mineralu pozycja X jest także praktycznie w pełni obsadzona, co ukazuje relacja $3.79O + 2.03(2)F$. Znalazło to potwierdzenie w badaniach wykonanych przy pomocy EPMA pokazując, że: $\{3.80O [=H_2O]_{obliczenia} + 2.20[(=F_{1.89} + (OH_{0.31}))]\}$ [48].

Warto tutaj podkreślić, że do tej pory nie opisano w literaturze syntetycznej odmiany żadnego z wyżej wspomnianych minerałów. Stąd też, wszystkie wysunięte hipotezy związane z występowaniem i charakterystyką grup hydroksylowych lub cząsteczek wody zlokalizowanych wewnątrz pustki strukturalnej oparte są na wcześniejszych opisanych w literaturze badaniach dotyczących syntetycznych odmian mayenitu - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ i $Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$. W ich przypadku obserwowano przesunięcie atomów O3 z centralnej pozycji w pustce strukturalnej [18, 38] względem jonów Cl^- lub F^- [29]. Odbiega to od rezultatów uzyskanych dla chlorkyuygenitu i fluorkyuygenitu, w których cząsteczki H_2O zajmują dokładnie tą samą centralną pozycję jak jony chloru lub fluoru (Tabele 6.7., 6.8.).

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
M	Ca	0.1018(3)	0.0000	0.2500	0.01312(9)	1
T1	Al	-0.01764(3)	-0.01764(3)	-0.01764(3)	0.00779(15)	0.9041(18)
T1	Fe	-0.01764(3)	-0.01764(3)	-0.01764(3)	0.00779(15)	0.0959(18)
T2	Al	0.3750	0.0000	0.2500	0.00743(16)	1
O1	O	0.03599(8)	0.05513(8)	0.65007(9)	0.0203(2)	1
O2	O	0.06535(8)	0.06535(8)	0.06535(8)	0.0147(4)	1
X	Cl	0.1250	0.5000	0.2500	0.0301(4)	0.396(4)
O3	O	0.1250	0.5000	0.2500	0.0301(4)	0.604(4)
Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M	0.01412(18)	0.00969(17)	0.01554(19)	0.00206(17)	0	0
T1	0.00779(15)	0.00779(15)	0.00779(15)	0.00016(13)	0.00016(13)	0.00016(13)
T2	0.0066(3)	0.0079(2)	0.0079(2)	0	0	0
O1	0.0241(5)	0.0166(5)	0.0202(5)	-0.0068(4)	-0.0134(4)	0.0096(4)
O2	0.0147(4)	0.0147(4)	0.0147(4)	-0.0015(4)	-0.0015(4)	-0.0015(4)
O3	0.0161(6)	0.0371(5)	0.0371(5)	0	0	0

Tabela 6.7. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla chlorkyuygenitu. Poprzez Sof oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego [56], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
M1	Ca	0.3454(10)	0.5000	0.2500	0.0125(13)	0.66(2)
M2	Ca	0.3123(10)	0.5000	0.2500	0.0125(13)	0.34(2)
T1	Al	0.22994(11)	0.22994(11)	0.22994(11)	0.0087(7)	0.944(8)
T1	Fe	0.22994(11)	0.22994(11)	0.22994(11)	0.0087(7)	0.056(8)
T2	Al	0.3750	0.0000	0.2500	0.0093(6)	1
O1	O	0.8750	0.0000	0.2500	0.034(3)	1
O2	O	0.3130(3)	0.3130(3)	0.3130(3)	0.0121(13)	1
X	F	0.1923(3)	0.2878(4)	0.1003(3)	0.0350(13)	0.34(2)
O3	O	0.875	0	0.25	0.034(3)	0.63(3)
Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	0.015(4)	0.0107(8)	0.0118(8)	0.0008(6)	0	0
M2	0.015(4)	0.0107(8)	0.0118(8)	0.0008(6)	0	0
T1	0.0087(7)	0.0087(7)	0.0087(7)	0.0018(5)	0.0018(5)	0.0018(5)
T2	0.0087(7)	0.0087(7)	0.0087(7)	0.0018(5)	0.0018(5)	0.0018(5)
O1	0.0065(12)	0.0107(9)	0.0107(9)	0	0	0
O2	0.029(2)	0.045(3)	0.031(2)	0.0310(18)	-0.0198(17)	-0.0246(19)
X	0.0121(13)	0.0121(13)	0.0121(13)	0.0015(14)	0.0015(14)	0.0015(14)
O3	0.014(4)	0.044(4)	0.044(4)	0	0	0

Tabela 6.8. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla fluorkyuygenitu. Poprzez Sof oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego [56], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

W przypadku chlorkyuygenitu pozycja wapnia jest dobrze zdefiniowana [47], podczas gdy dla fluorkyuygenitu obserwuje się dwie równoważne pozycje [48] (Tabela 6.8.). Stąd też pozycja Ca1 we fluorowej odmianie kyuygenitu jest obsadzona w 0.63(3), podczas gdy pozycja Ca2 - tylko w 0.34(2). Obie pozycje są oddalone od siebie o około

0.4 Å, co wynika z faktu, że fluor z pozycji F3 ściąga do centrum pustki strukturalnej jony z pozycji Ca2. Ilość atomów w pozycji F3 określono na podstawie pozycji Ca2. Ponadto zaobserwowana szczątkowa gęstość elektronowa obserwowana dla pozycji F3 wskazuje na obecność cząsteczki wody w strukturze w pobliżu pozycji O3. (Tabela 6.8.). W efekcie łączna suma atomów występujących w pozycji O3 oraz F3 wynosi 0.97(5) i jest bliska wartości pełnego obsadzenia pozycji X. Wskazuje to na obecność w strukturze fluorkyuygenitu niewielkiej ilości niezapełnionych pustek strukturalnych.

Chlorkyuygenit			Fluorkyuygenit		
Odległość międzyatomowa [Å]			Odległość międzyatomowa [Å]		
M	-O1	2.384(10) x2	M1	-O1	2.345(4) x2
	-O2	2.397(7) x2		-O2	2.393(3) x2
	-O1	2.607(11) x2		-O3	2.638(11) x1
	-O3,X	2.728(4) x1		-O1	2.686(11) x2
T1	-O2	1.729(17) x1	M2	-X	2.241(12) x1
	-O1	1.777(10) x3		-O2	2.361(2) x2
T2	-O1	1.741(9) x4		-O1	2.388(5) x2
				-O1	3.033(11) x2
			T1	-O2	1.721(6) x1
				-O1	1.758(4) x2
			T2	-O1	1.734(4) x2

Tabela 6.9. Odległości międzyatomowe uzyskane w przypadku chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu, podczas gdy T: Al, M: Ca.

Akceptor	Donor	Różnica pomiędzy walencyjnością atomów tlenu	Odległość międzyatomowa [Å]
Chlorkyuygenit			
O1	O3	-0.230	3.26
O2	O3	-0.226	3.29
Fluorkyuygenit			
O1	O3	-0.223	3.21
O2	O3	-0.219	3.26

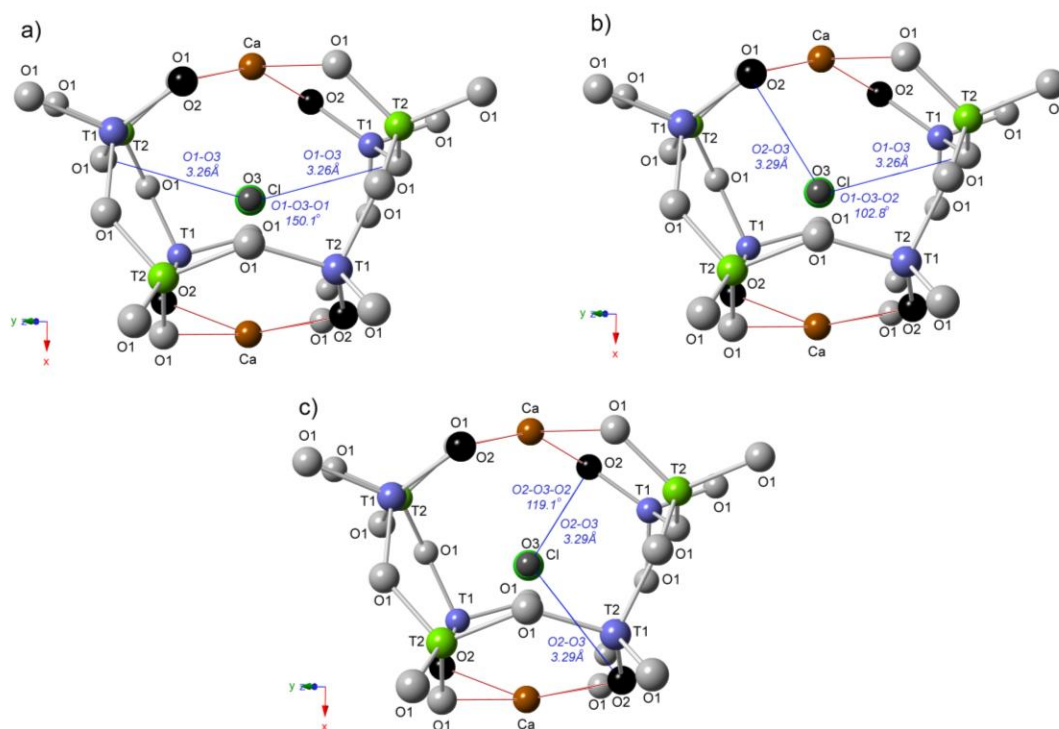
Tabela 6.10. Odległości donor-akceptor dla chlorowej oraz fluorowej odmiany kyuygenitu.

Obecność cząsteczek wody w obrębie pustki strukturalnej badanych minerałów powoduje, że protony utworzą wiązanie wodorowe tylko z określonymi atomami tlenu. Jednakże podobnie jak w przypadku chlormayenitu gęstość elektronowa w przypadku atomów wodoru była zbyt mała, aby mogła zostać wyznaczona na podstawie różnicowej

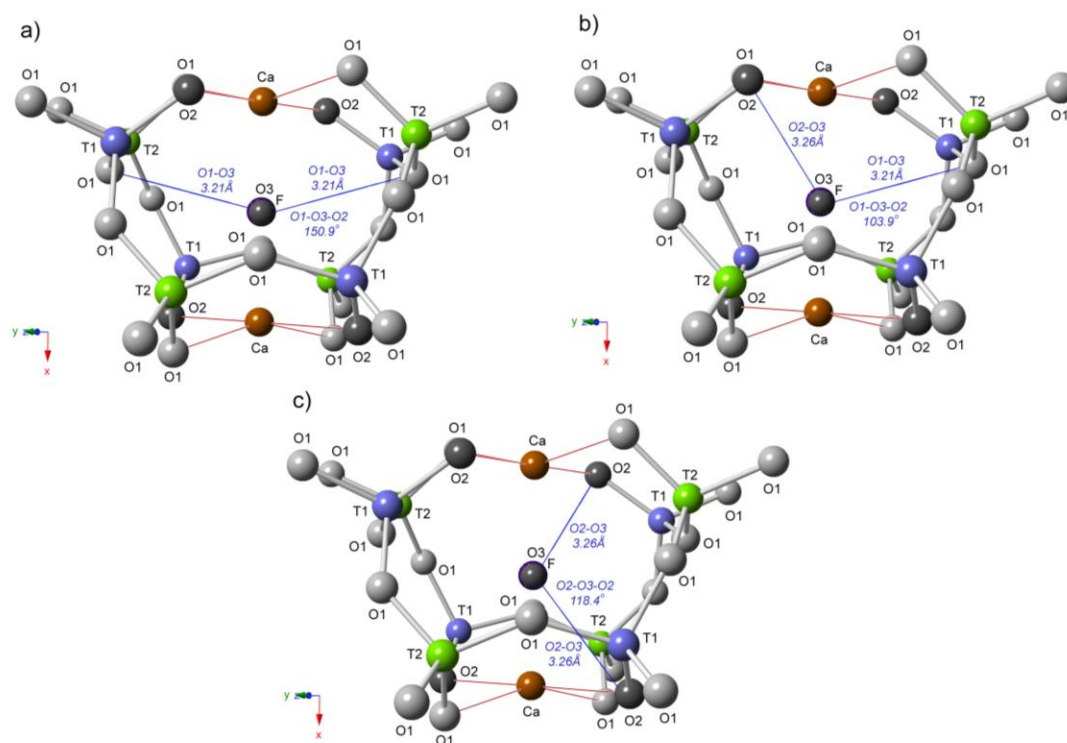
mapy Fouriera. Stąd też, badania rentgenograficzne pozwalają tylko spekulować na temat obecności wiązań wodorowych, jak również oddziaływania donor-akceptor (Tabela 6.10.).

16 atomów tlenu w obrębie pustki strukturalnej stwarza potencjalne możliwości utworzenia wiązań wodorowych. Okazuje się jednak, że w przypadku chlorkyuygenitu akceptorami protonów mogą być atomy tlenu występujące w pozycjach O1 oddalone od atomu tlenu w pozycji O3 (donora) o około $d_{O1-O3} \approx 3.26 \text{ \AA}$ tworząc kąt płaski $O1-O3-O1 \approx 150.1^\circ$ (Rys. 6.5a.). Inną możliwością powstania układu $O1...H-O3-H...O2$ z wiązaniami wodorowymi jest oddziaływanie wodorów z atomem tlenu O1 oraz tlenem w pozycji O2, występującym w obrębie dwóch sąsiednich tetraedrów $[AlO_4]$, a zatem utworzenie struktury $O1...H-O3-H...O2$. W tym przypadku wyznaczone z pomiarów odległości między akceptorem i donorem wynoszą: $d_{O1-O3} \approx 3.26 \text{ \AA}$, $d_{O2-O3} \approx 3.29 \text{ \AA}$ (Tabela 6.10.). Linie łączące atomy tlenu tworzą w tym przypadku $O1-O3-O2 \approx 102.8^\circ$ (Rys. 6.5b.). Potencjalnymi akceptorami mogą być także atomy występujące tylko w pozycji O2 (z tetraedrów $[AlO_4]$) tworząc układ $O2...H-O3-H...O2$, w którym odległości $O2-O3$ wynoszą: $d_{O2-O3} \approx 3.29 \text{ \AA}$, a kąt $O2-O3-O2$ ma wartość 119.1° (Rys. 6.5c.) [47].

W przypadku fluorkyuygenitu odległości d_{O-O} są nieco krótsze niż w przypadku odmiany z chlorem, co wskazuje na występowanie kilku możliwości utworzenia wiązań wodorowych tj. $O1...H-O3-H...O1$ ($d_{O1-O3} \approx 3.21 \text{ \AA}$, $O1-O3-O2 \approx 150.9^\circ$), $O1...H-O3-H...O2$ ($d_{O1-O3} \approx 3.21 \text{ \AA}$, $d_{O2-O3} \approx 3.26 \text{ \AA}$, $O1-O3-O2 \approx 103.9^\circ$), $O2...H-O3-H...O2$ ($d_{O2-O3} \approx 3.26 \text{ \AA}$, $O2-O3-O2 \approx 118.4^\circ$) (Rys. 6.6a, b, c.) [48]. Warto także podkreślić, że w pustkach strukturalnych, w których obecna jest woda molekularna protony są najprawdopodobniej słabo związane z atomami tlenu O3 i mogą swobodnie przemieszczać się między różnymi pozycjami w obrębie całej pustki. W rezultacie powstające wiązania wodorowe powinny mieć nietrwały charakter.



Rys. 6.5. Teoretyczne modele pustek strukturalnych w przypadku chlorkyuygenitu, w których a) atomy O1, b) atomy O1 oraz O2, c) atomy O2 są potencjalnymi akceptorami wiązań wodorowych.



Rys. 6.6. Teoretyczne modele pustek strukturalnych w przypadku fluorkyuygenitu, w których a) atomy O1, b) atomy O1 oraz O2, c) atomy O2 są potencjalnymi akceptorami wiązań wodorowych.

Możliwość występowania wodoru w strukturze badanych minerałów związana jest nie tylko z potwierdzoną obecnością wody w strukturze, ale wynika także ze stwierdzonej we wcześniejszych badaniach odmian syntetycznych oraz chlormayenitu, obecności grup hydroksylowych, występujących w pozycji X w pustce strukturalnej. W konsekwencji w strukturze chlorkyuygenitu można spodziewać się występowania (Rys. 6.7):

(1) 90% pustek obsadzonych zarówno przez cząsteczki wody oraz jony Cl^-
 $\rightarrow \text{P1}_{\text{Chlorkyuygenit}}$,

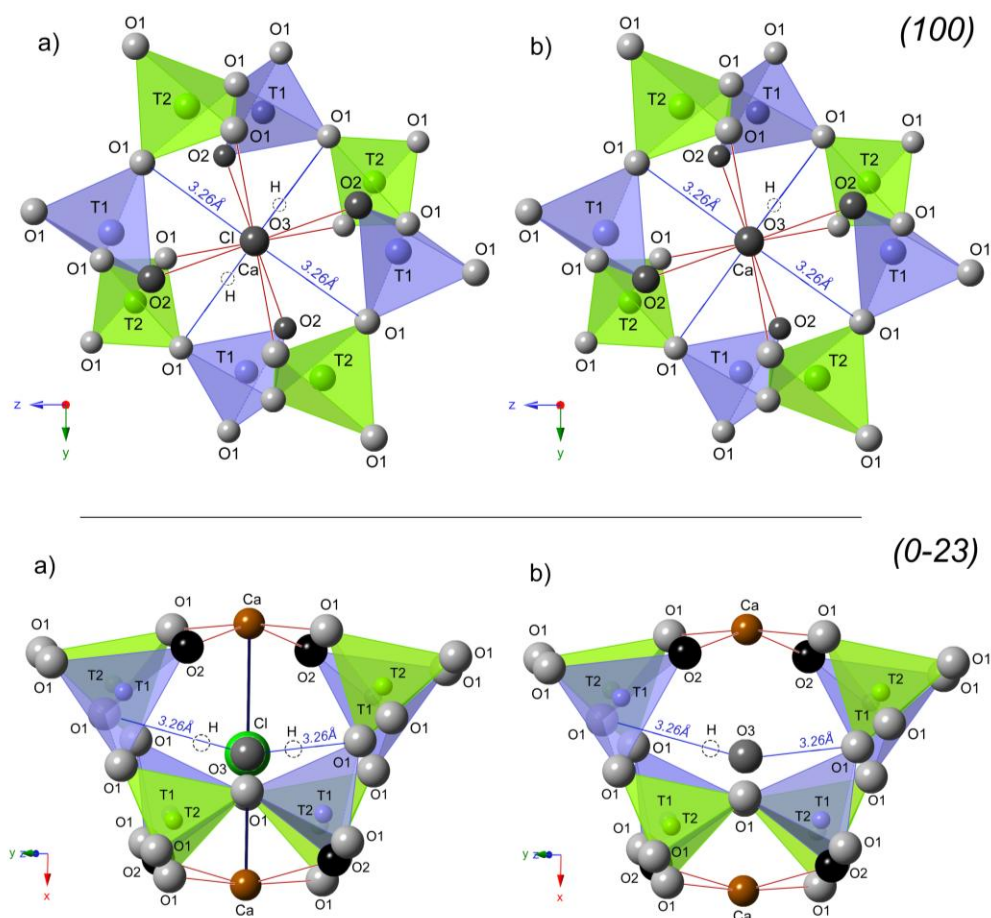
(2) 10% pustek związanych z obecnością jonów OH^- w pozycji X $\rightarrow \text{P2}_{\text{Chlorkyuygenit}}$.

Natomiast w przypadku fluorkyuygenitu wyniki udokładnienia struktury pokazały (Rys. 6.8.), że

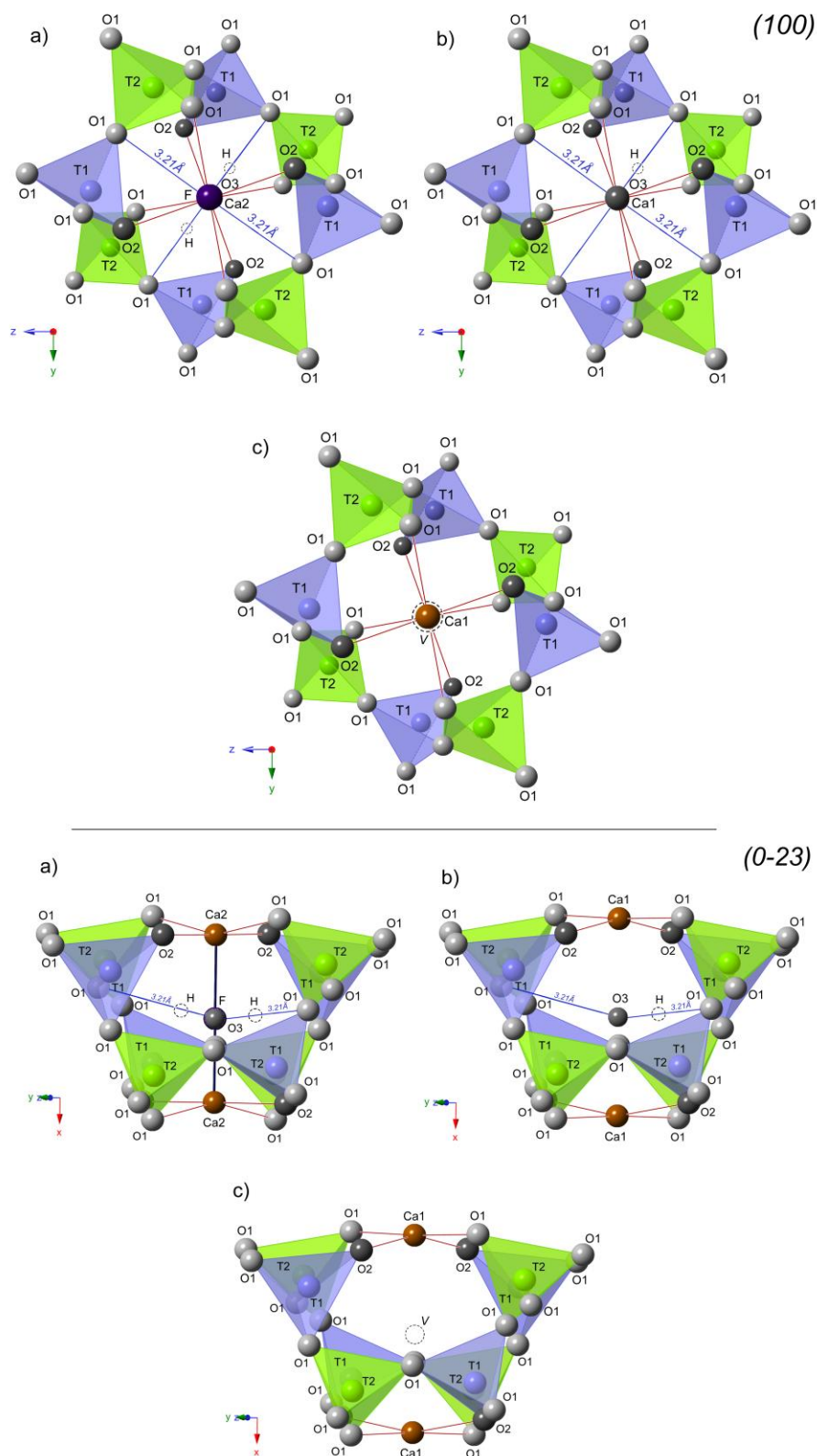
(1) 93% stanowią pustki obsadzone częściowo przez molekuly wody oraz jony F^-
 $\rightarrow \text{P1}_{\text{Fluorkyuygenit}}$,

(2) w 5% pustek występują jony OH^- $\rightarrow \text{P2}_{\text{Fluorkyuygenit}}$,

(3) 2% pustek strukturalnych pozostaje pustych $\rightarrow \text{P3}_{\text{Fluorkyuygenit}}$.



Rys. 6.7. Rodzaje pustek strukturalnych obecne w strukturze chlorkyuygenitu (a) pustka $\text{P1}_{\text{Chlorkyuygenit}}$, b) pustka $\text{P2}_{\text{Chlorkyuygenit}}$) zasugerowane na podstawie analiz EPMA oraz danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (0-23).



Rys. 6.8. Rodzaje pustek strukturalnych obecne w strukturze fluorkyuygenitu (a) pustka P1_{Fluorkyuygenit}, b) pustka P2_{Fluorkyuygenit}, c) pustka P3_{Fluorkyuygenit}) zasugerowane na podstawie analiz EPMA oraz danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (0-23).

Badania wykonane w oparciu o IR oraz RS

Badania rentgenograficzne pokazały, że struktura chlormayenitu zdominowana jest w głównej mierze przez poliedry $[\text{CaO}_6]$, $[\text{AlO}_4]$ oraz w mniejszym stopniu przez sporadycznie występujące, skutkiem procesu hydratacji, grupy $[\text{AlO}_6]$. W odróżnieniu od wspomnianej odmiany chlorowej mayenitu, struktura krystaliczna dwóch pozostałych odmian: chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu powinna być utworzona wyłącznie przez podjednostki tetraedryczne $[\text{AlO}_4]$ oraz oktaedryczne $[\text{CaO}_6]$. Różnice w budowie wewnętrznej znajdują również odzwierciedlenie na widmach oscylacyjnych, gdyż każda podjednostka budująca strukturę minerałów z grupy mayenitu charakteryzuje się specyficznym typem drgań normalnych. Drgania te na widmach - w podczerwieni oraz spektroskopii Ramana odzwierciedlają się w postaci pasm zlokalizowanych przy różnych, charakterystycznych dla siebie liczbach falowych. To sprawia, że widma każdej badanej odmiany mayenitu są na tyle specyficzne, iż mogą posłużyć jako wskaźnik diagnostyczny podczas ich analizy własności fizykochemicznych. Dodatkowym atutem analizy widm oscylacyjnych jest możliwość potwierdzenia obecności grup hydroksylowych i cząsteczek wody w strukturze badanych minerałów. Ponadto spektroskopia oscylacyjna jest jedną z niewielu technik badawczych, która pozwala określić charakter wiązań wodorowych obecnych wewnątrz pustki strukturalnej badanych minerałów. Metoda ta umożliwia także analizę zmian strukturalnych zachodzących na skutek procesów hydratacji.

Analiza zarejestrowanych widm wibracyjnych pokazała, że największe zmiany odróżniające poszczególne odmiany widoczne są w zakresie częstości powyżej 1100 cm^{-1} . Okazuje się, że większość pasm obserwowanych poniżej 1100 cm^{-1} pochodzi od drgań szkieletowych związanych z głównymi, wspólnymi elementami struktury badanych minerałów. Z tych też powodów w wykonanym opracowaniu szczególną uwagę poświęcono zakresowi widm powyżej 1100 cm^{-1} , starając się wskazać pasma charakterystyczne dla poszczególnych odmian mayenitów. Co więcej główny ciężar analizy widm oscylacyjnych przeniesiony został tylko na widma ramanowskie ze względu na obecność pasm o niewielkiej szerokości połówkowej w stosunku do widm podczerwieni. Metodę spektroskopii w podczerwieni wykorzystano tylko do detekcji obecności grup hydroksylowych i cząsteczek wody w strukturze. Stąd też opis drgań przedstawiono tylko w oparciu o metodę spektroskopii rozproszenia Ramana.

Należy podkreślić, że włączenie do analizy widm wibracyjnych informacji o symetrii drgań umożliwiło nie tylko potwierdzenie symetrii badanych kryształów, ale istotnie

ułatwiło wyjaśnienie natury procesu hydratacji. Zaprezentowany w pracy opis mechanizmu tego procesu będzie miał duże znaczenie przy opracowaniu nowych materiałów mogących posłużyć m.in. do produkcji bardziej trwałych cementów portlandzkich.

Charakterystyka spektroskopowa na podstawie teorii grup

W minerałach o strukturze mayenitu atomy glinu występują w tetraedrach w pozycjach T1 oraz T2. Dwie różne pozycje glinu związane są z różnym otoczeniem chemicznym, które wpływa jedynie na zmiany długości wiązań oraz kątów pomiędzy Al-O (Tabela 6.6., 6.9.). Zmiany wynikające z różnych odległości międzyatomowych będą wpływały jedynie na liczbę drgań o danej symetrii oraz na położenie pasm na widmach wibracyjnych. Teoria grup zakłada, że izolowany tetraedr $[AlO_4]$ o idealnej symetrii T_d charakteryzuje się 9 drganiami normalnymi, które można ze względu na ich symetrię podzielić na 4 podstawowe typy drgań. W oparciu o analizę grupy ilorazowej, drgania w obrębie tetraedru glinowo-tlenowego występującego w pozycji T1 można opisać przy pomocy $\Gamma_{red(T1O_4)} = A_1(R) + A_2 + 2E(R) + 3F_1 + 3F_2(IR, R)$, podczas gdy w pozycji T2 jako $\Gamma_{red(T2O_4)} = A_2 + E(R) + 2F_1 + 3F_2(IR, R)$ (R = drgania aktywne w Ramanie; IR = drgania aktywne w podczerwieni). Pozostałe drgania o symetrii A_2 pozostają nie aktywne w obu rodzajach spektroskopii, podczas gdy stopnie swobody F_1 związane są z rotacjami cząsteczek. Warto także podkreślić, że w strukturach krystalicznych duża rolę odgrywa wpływ pola krystalicznego, który może prowadzić do obniżenia idealnej symetrii T_d . Pojawiająca się dystorsja skutkuje zmianami charakteru drgań powodując między innymi, że drgania pierwotnie nieaktywne w danym rodzaju spektroskopii stają się w niej aktywne [58].

Przewidywania teoretyczne pokazują, że na widmach eksperymentalnych w zakresie $890-760\text{ cm}^{-1}$ powinny pojawiać się pasma związane z potrójnie zdegenerowanymi, anty-symetrycznymi rozciągającymi drganiami ν_3 (o symetrii F_1 i F_2) obejmującymi głównie wiązania Al-O. Przy niższych liczbach falowych, w zakresie $760-610\text{ cm}^{-1}$, należy spodziewać się symetrycznych, rozciągających drgań ν_1 (typ symetrii A_2) w obrębie podjednostki $[AlO_4]$. Występujące w zakresie $590-450\text{ cm}^{-1}$ pasma, obserwowane na widmach rozproszenia Ramana i podczerwieni pochodzą od potrójnie zdegenerowanych anty-symetrycznych drgań deformacyjnych ν_4 (typ symetrii F_1 i F_2) prowadzących do zmiany kątów Al-O-Al [59, 60, 61]. W przedziale $450-200\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się z kolei

pasma związane z podwójnie zdegenerowanymi, symetrycznymi drganiami deformacyjnymi ν_2 (typ symetrii E) obejmującymi kąty O-Al-O w obrębie pojedynczego tetraedru.

W przypadku procesu hydratacji w strukturze krystalicznej minerałów o strukturze mayenitu dochodzi do utworzenia pojedynczych podjednostek oktaedrycznych $[\text{AlO}_6]$. Zakładając idealną symetrię O_h izolowanego oktaedru $[\text{AlO}_6]$, w oparciu o teorię grup, która sugeruje występowanie 15 drgań normalnych, układ taki można scharakteryzować przy pomocy oscylacyjnych reprezentacji nieprzywiedlnych jako: $\Gamma_{red}(\text{AlO}_6) = A_{2g} + E + 2F_g$ (IR) + F_{2g} (IR = drgania aktywne w podczerwieni). Pozostałe typy drgań o symetrii A_{2g} , E i F_{2g} nie są aktywne w obu typach spektroskopii. Jednakże, podobnie jak wspomniano powyżej, ze względu na wpływ pola krystalicznego w strukturach minerałów zazwyczaj dochodzi do obniżenia idealnej symetrii, co prowadzi do uaktywnienia się drgań o innej symetrii.

Przewidywania teoretyczne pokazują także, że wzrost liczby koordynacyjnej wpływa na przesuwanie się pasm w kierunku niższych liczb falowych [58]. Stąd też drgania w obrębie $[\text{AlO}_6]$ powinny być obserwowane przy niższych liczbach falowych niż ma to miejsce dla $[\text{AlO}_4]$. I tak w zakresie $680\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ należy spodziewać się pasm związanych z potrójnie zdegenerowanymi, anty-symetrycznymi, rozciągającymi wiązanie Al-O drganiami ν_3 o symetrii A_{2g} . Z kolei pasma przypisane do podwójnie zdegenerowanych, symetrycznych drgań deformacyjnych ν_1 (typ symetrii E_g) występują w zakresie $520\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Przy niskich liczbach falowych pomiędzy $330\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się natomiast pasma pochodzące od potrójnie zdegenerowanych, anty-symetrycznych drgań ν_4 deformujących kąty Al-O-Al (typ symetrii F_g). Ponadto, w zakresie $580\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ należy spodziewać się pasm pochodzących od drgań symetrycznych, deformacyjnych ν_2 (o symetrii F_g) łamiących kąty O-Al-O [58, 62, 63].

Teoria grup pozwala także przewidzieć liczbę drgań o danym typie symetrii w odniesieniu do całego kryształu. W rozważaniach tych nie uwzględnia się jednak obecności grup OH lub H_2O , ze względu na trudności w poprawnym opisanu ich położenia w strukturze minerału. Z tych powodów analizę symetrii drgań komórki elementarnej wykonano w odniesieniu do struktury idealnej, uzyskanej na podstawie danych rentgenowskich. I tak oscylacyjna reprezentacja drgań atomów całej komórki elementarnej przyjmuje postać:

- dla chlormayenitu:

$$\Gamma_{red} = 10A_1(R) + 22E(R) + 36F_1 + 12A_2 + 38F_2(IR, R).$$

- dla chlorkyuygenitu i fluorkyuygenitu:

$$\Gamma_{red} = 7A_1(R) + 16E(R) + 29F_1 + 9A_2 + 31F_2(IR, R).$$

Pozostałe typy drgań są optycznie nieaktywne i nie są brane pod uwagę w trakcie analizy spektroskopowej.

Należy jednak pamiętać o wpływie pola krystalicznego, które może powodować obniżenie lokalnie symetrii całego układu. W efekcie można spodziewać się, że drgania o takiej symetrii pojawiają się na widmie eksperymentalnym.

Charakterystyka kryształów oparta o eksperymentalne widma wibracyjne

Pasma drgań atomów w centrum pustki strukturalnej

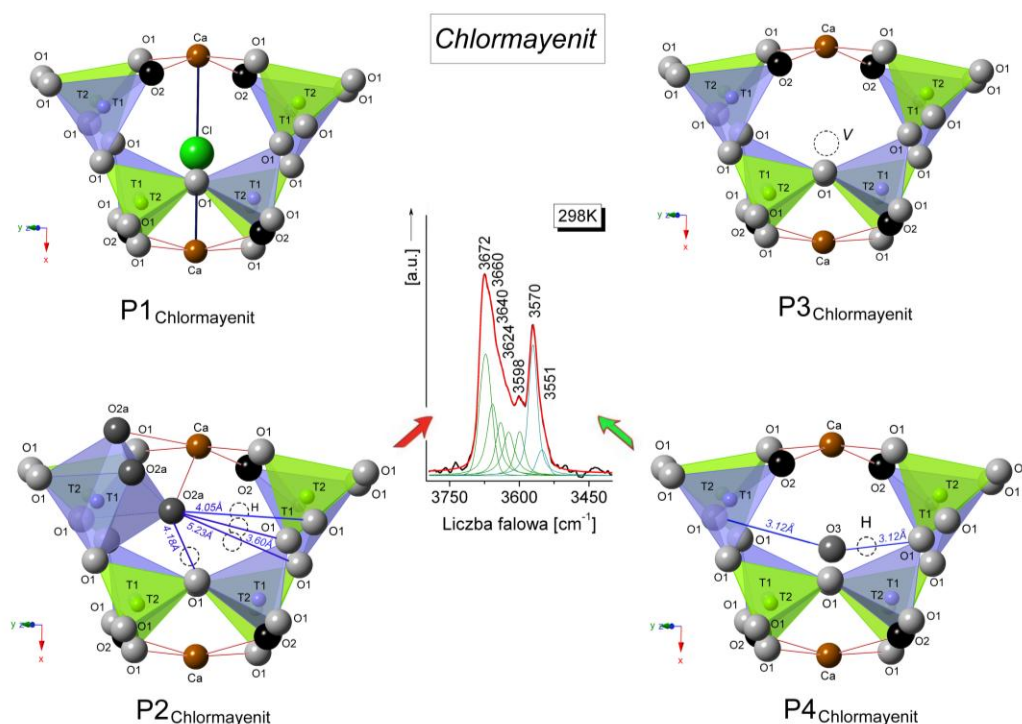
W przypadku **chlormayenitu** relacja opracowana przez *Libowitzky et. al.* [64] pokazuje, że najbardziej prawdopodobne odległości donor-akceptor (D-A) atomów związanych silnym wiązaniem wodorowym (Tabela 6.5.) powinny znaleźć odzwierciedlenie na widmach Ramana w postaci pasm zlokalizowanych przy 2955 cm⁻¹ (dla długości wiązania 2.64 Å), 3293 cm⁻¹ (2.74 Å), 3371 cm⁻¹ (2.84 Å) oraz 3515 cm⁻¹ (2.92 Å). Na widmach wibracyjnych, korzystając z procedury dopasowania funkcji kształtu pasm (w postaci sumy funkcji Voigta) do przebiegów eksperymentalnych, potwierdzono obecność pasm o maksimach położonych przy następujących liczbach falowych: 3672, 3660, 3640, 3624, 3598, 3570 oraz 3551 cm⁻¹. Uznano zatem, że struktura krystaliczna chlormayenitu generuje dwa typy drgań rozciągających związanych z grupami hydroksylowymi, które można zaobserwować w przypadku pasm występujących w dwóch zakresach liczb falowych: 3750-3580 cm⁻¹ (1) i 3580-3500 cm⁻¹ (2) (Rys. 6.9.).

W zakresie (1) pasma przypisano do drgań grup OH zlokalizowanych na widmie przy 3672, 3660, 3640, 3624, 3598 cm⁻¹. W oparciu o wcześniej wspomnianą empiryczną zależność można powiązać je z odległościami donor-akceptor O-H...O wynoszącymi odpowiednio: 5.23 Å (3660 cm⁻¹), 4.18 Å (3640 cm⁻¹), 4.05 Å (3624 cm⁻¹), 3.60 Å (3598 cm⁻¹). Należy podkreślić, że w tym przypadku odległości międzyatomowe d_{O...O} są zbyt duże, aby mogły utworzyć się wiązanie o charakterze wodorowym. Może to wskazywać na inny charakter oddziaływań prowadzących do powstania pasm drgań OH w tym zakresie (Rys. 6.9.).

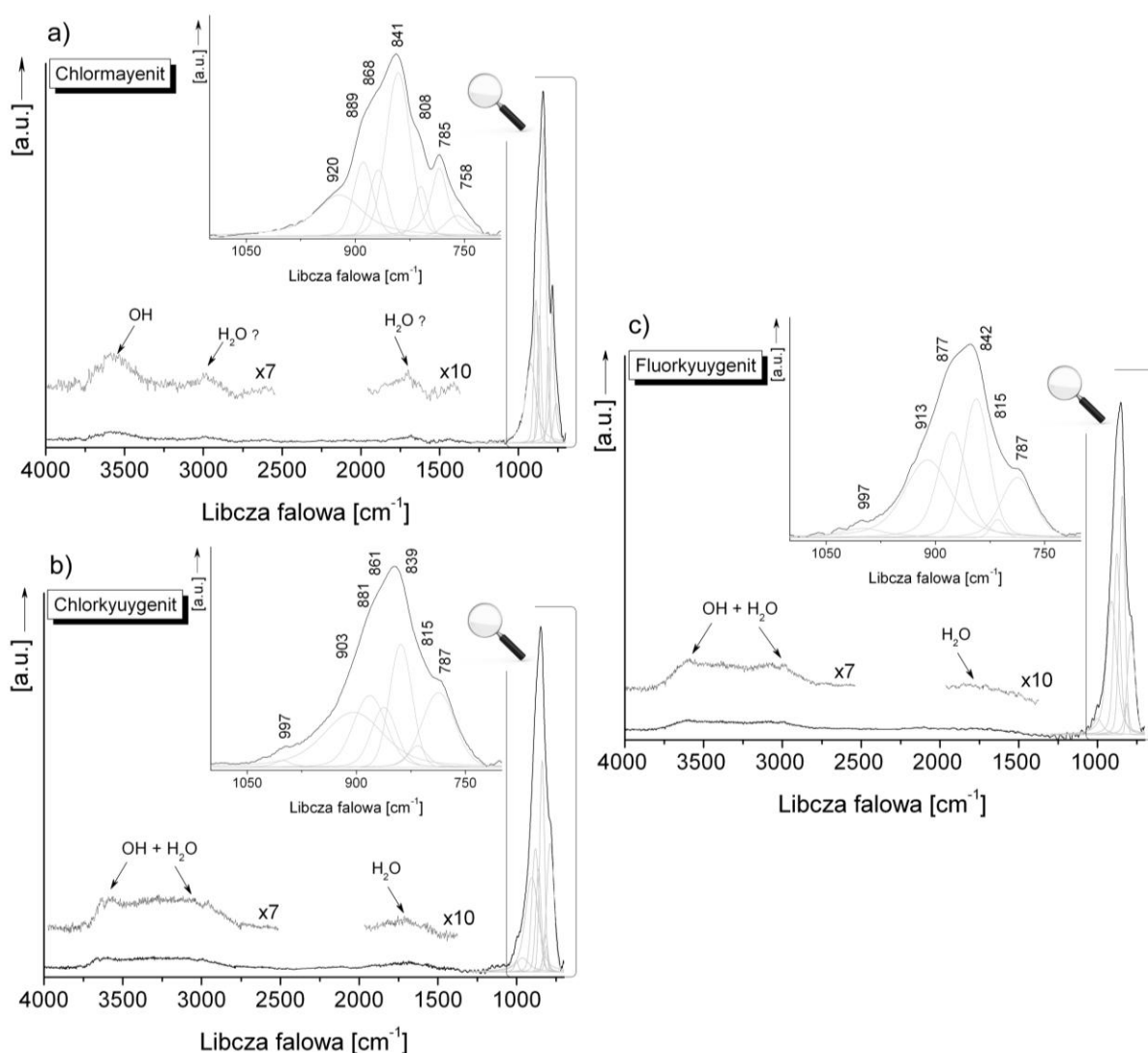
W regionie (2) dwa pasma zlokalizowane przy 3570 oraz 3551 cm^{-1} odpowiadają odległościom $d_{\text{O}\dots\text{O}} \approx 3.26 \text{ \AA}$ (3551 cm^{-1}) oraz 3.29 Å (3570 cm^{-1}), wskazując na obecność w $\text{P2}_{\text{Chlormayenit}}$ słabych wiązań wodorowych (Rys. 6.9.). Wynik ten znajduje potwierdzenie we wcześniejszych opracowaniach dotyczących syntetycznej odmiany mayenitu [2, 65]. Badania ramanowskie pokazały także, że w strukturze chlormayenitu występują dwa różne typy pustek strukturalnych związanych z obecnością grup hydroksylowych. Potwierdzeniem wyników ramanowskich są również obserwacje w podczerwieni wskazujące na obecność szerokiego pasma na widmie chlormayenitu, z dwoma maksimami przy 3640 oraz 3550 cm^{-1} (Rys. 6.10a.). Widma IR zawierają również pasma wynikające z obecności wody molekularnej związanej powierzchniowo ze strukturą chlormayenitu (pasma przy ok. 3100 oraz 1600 cm^{-1}) (Rys. 6.10a.).

Analiza widm wibracyjnych pozwoliła uzupełnić wcześniej przedstawione w pracy, a uzyskane na podstawie badań rentgenowskich, wnioski zakładające istnienie tylko jednego typu pustek strukturalnych zawierających grupy OH.

(0-23)



Rys. 6.9. Widmo rozproszenia Ramana przedstawiające pasma związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych ($\text{P2}_{\text{Chlormayenit}}$ oraz $\text{P4}_{\text{Chlormayenit}}$) chlormayenitu w regionie 3800-3400 cm^{-1} . Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlormayenitu opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Pustki zobrazowano w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.



Rys. 6.10. Widma odbiciowe w podczerwieni otrzymane dla a) chlormayenitu, b) chlorkyuyenitu oraz c) fluorkyuyenitu w zakresie 4000-700 cm^{-1} . Zakres 4000-2550 cm^{-1} oraz 1900-1400 cm^{-1} został powiększony w celu zobrazowania obecności w strukturze minerałów grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody.

Uwzględnienie badań ramanowskich pozwoliło zatem, w pełni opisać strukturę krystaliczną chlormayenitu. Wzięto przy tym pod uwagę (Rys. 6.9.) występowanie:

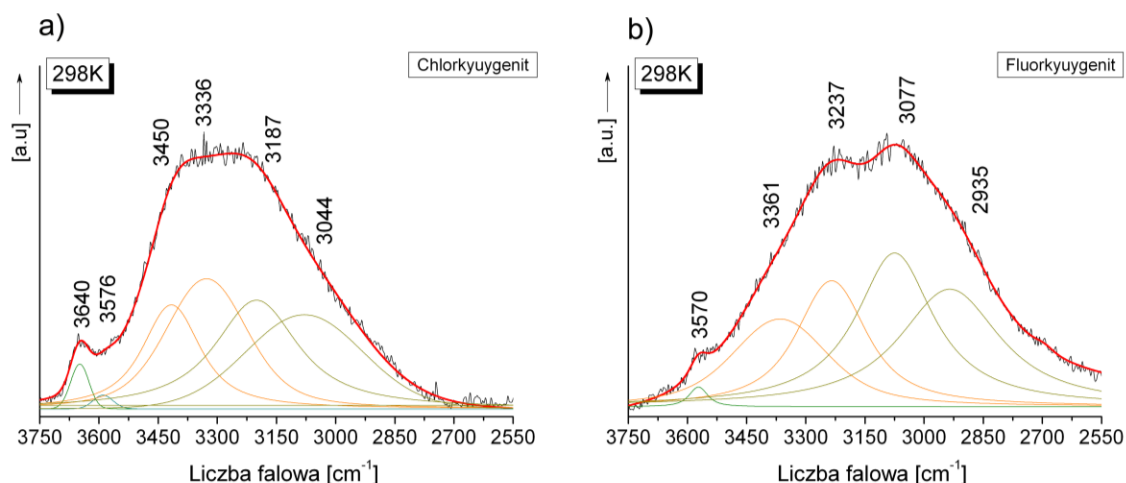
- (1) 16% pustek strukturalnych o średnicy $\sim 5.70 \text{ \AA}$ utworzonych przez 4x $[\text{TlO}_4]$ oraz 4x $[\text{T2O}_4]$, które zawierają jony Cl^- zlokalizowane w pozycji X ulokowane liniowo pomiędzy dwoma atomami wapnia w odległości $d_{\text{Ca-Cl}} \approx 2.85 \text{ \AA} \rightarrow \text{P1}_{\text{Chlormayenit}}$ (Tabela 6.6.),
- (2) 31% pustek utworzonych przez jeden oktaedr powstały w wyniku podstawienia $\text{O2} \rightarrow (3\text{xO2a})$ z 7x $[\text{AlO}_4]$, jak w przypadku typowej pustki strukturalnej $\rightarrow \text{P2}_{\text{Chlormayenit}}$,

- (3) 41% pustek utworzonych przez 8 tetraedrów T1 oraz T2 nieobsadzonych przez żaden jon $\rightarrow P3_{\text{Chlormayenit}}$,
- (4) 12% pustek strukturalnych utworzonych jest przez $8 \times [\text{AlO}_4]$ obsadzonych przez jony OH^- w pozycji X ułożonych liniowo pomiędzy dwoma atomami wapnia w odległości $d_{\text{Ca-O}} \approx 2.85 \text{ \AA} \rightarrow P4_{\text{Chlormayenit}}$.

Analiza widm rozproszenia Ramana **chlorkyuygenitu** oraz **fluorkyuygenitu** w zakresie drgań grup hydroksylowych jest równie trudna, jak dla poprzednio rozważanego chlormayenitu. Badania EPMA w połączeniu z danymi rentgenograficznymi pokazują, że w strukturze obu minerałów pojawiają się dwa typy pustek strukturalnych, w których występują grupy OH lub H_2O . Należy przy tym wziąć pod uwagę, że w przypadku obu minerałów nie należy spodziewać się zmiany koordynowania atomu glinu, podobnie jak to miało miejsce w przypadku chlormayenitu. Korzystając z podobieństw między minerałami i zakładając idealne rozłożenie atomów w strukturze, można przypuszczać, że dla kyuygenitów widma wibracyjne w zakresie $3750\text{-}2550 \text{ cm}^{-1}$ powinny zawierać pasma, których położenia na widmach wynikają z oddziaływań między najbliższymi położonymi atomami tworzącymi układ donor-akceptor. W oparciu o dane rentgenograficzne oraz zależność teoretyczną daną przez *Libowitzky et. al.* [64] należy spodziewać się obecności pasm: 3586 cm^{-1} ($d_{\text{O}\cdots\text{O}} = 3.26 \text{ \AA}$), 3587 cm^{-1} (3.29 \AA) w przypadku chlorkyuygenitu oraz 3584 cm^{-1} (3.21 \AA), 3586 cm^{-1} (3.26 \AA) dla fluorkyuygenitu. Tymczasem na widmie ramanowskim chlorkyuygenitu, w oparciu o procedurę dopasowania funkcji Viołta, stwierdzono obecność pasm zlokalizowanych przy $3640, 3576, 3450, 3336, 3187 \text{ cm}^{-1}$ oraz pasma, którego maksimum obecne jest przy 3044 cm^{-1} (Rys. 6.11a.). Warto podkreślić, że pasma poniżej 3500 cm^{-1} charakteryzują się dużymi szerokościami połówkowymi w porównaniu do pozostałych pasm. Rozbieżność pomiędzy modelem teoretycznym, a eksperymentem wskazuje na nietypowe rozmieszczenie atomów w obrębie pustki strukturalnej, które prowadzi do powstania innych, niż oczekiwane, oddziaływań międzyatomowych.

W przypadku fluorkyuygenitu analiza widm w zakresie pasm hydroksylowych wydaje się prostsza, gdyż ich kształt i położenie jest zbliżone do chlorkyuygenitu ($3570, 3361, 3237, 3077, 2935 \text{ cm}^{-1}$) (Rys. 6.11b.). Nietypowy charakter wiązań związanych z obecnością grup OH lub H_2O w strukturze minerałów o strukturze mayenitu potwierdziły także pomiary w podczerwieni pokazujące, że w zakresie $3750\text{-}2550 \text{ cm}^{-1}$ pasma cechują się niską intensywnością. Ponadto w przypadku chlor- oraz fluorkyuygenitu pasma

związane z drganiami pochodzącymi od cząsteczek wody, zlokalizowane są przy podobnych liczbach falowych oraz charakteryzują się zbliżonymi szerokościami połówkowymi (Rys. 6.11.). Należy podkreślić, że wyniki uzyskane dla obu minerałów przy pomocy spektroskopii oscylacyjnej potwierdzają hipotezę, wysuniętą na podstawie danych rentgenograficznych, sugerującą centralne obsadzenie pozycji X przez OH lub H_2O .



Rys. 6.11. Widma rozproszenia Ramana a) chlorkuyugenitu oraz b) fluorkuyugenitu w zakresie $3800\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$ z zaznaczonymi położeniami pasm uzyskanymi w wyniku procedury dopasowania.

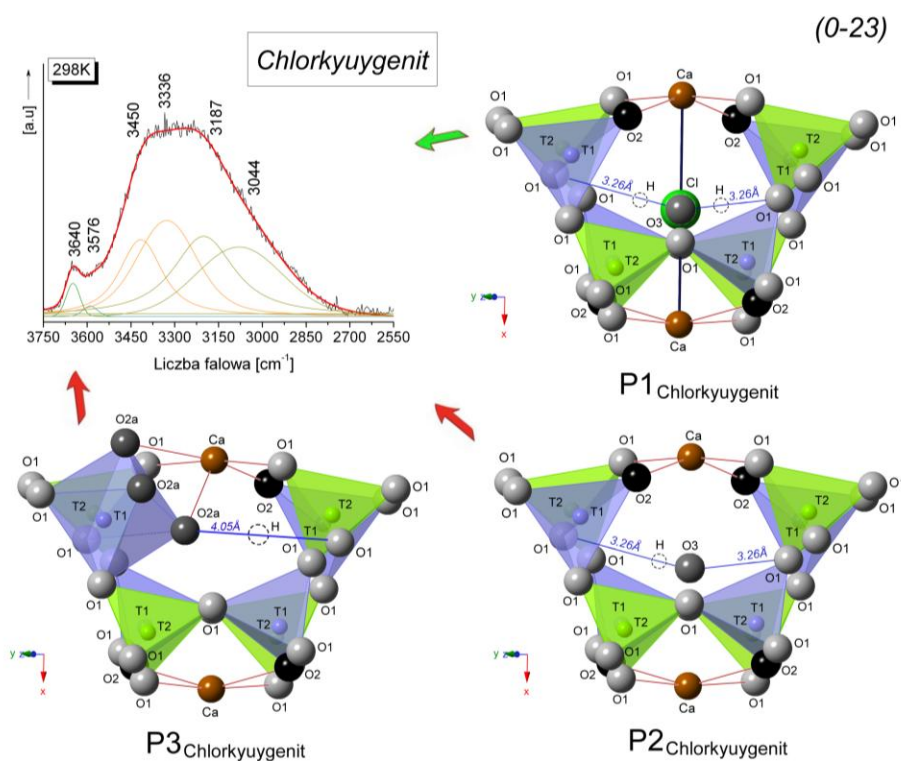
Obecność słabego pasma zlokalizowanego na widmie chlorkuyugenitu przy 3640 cm^{-1} sugeruje także, że w strukturze minerału obecna jest pustka strukturalna związana z obecnością $1 \times [AlO_6]$ oraz $7 \times [AlO_4]$. Niewielka intensywność tego pasma wskazuje jednak na obecność tylko pojedynczych pustek $P3_{\text{Chlorkuyugenit}}$. Wynika to z dużej podatności chloru na podstawienia izomorficzne lub z pozostałości po wcześniejszym procesie hydratacji.

Warto także podkreślić, że obecność pasm zlokalizowanych przy 3576 cm^{-1} (chlorkuyugenit) oraz 3570 cm^{-1} (fluorkuyugenit) związana jest z podobnym rozłożeniem grup OH w obrębie pustki strukturalnej jak to miało miejsce w przypadku chlormayenitu oraz syntetycznej odmiany o wzorze $Ca_{12}Al_4O_{32}(OH)_2$ ($Cl = OH$) [2].

Podsumowując można stwierdzić, że analiza widm ramanowskich uzupełnia wcześniejsze wyniki rentgenograficzne pokazując, że strukturę krystaliczną chlorkuyugenitu można opisać przy pomocy trzech typów pustek strukturalnych (Rys. 6.12.), w których:

- (1) 87% zawiera molekuly wody oraz jony Cl^- w pozycji X $\rightarrow P1_{\text{Chlorkuyugenit}}$,

- (2) 8% obejmuje pustki utworzone przez 8x $[\text{AlO}_4]$ obsadzone centralnie przez jony $\text{OH}^- \rightarrow \text{P2}_{\text{Chlorkyuygenit}}$,
- (3) 5% utworzonych jest przez 1x $[\text{AlO}_6]$ $\rightarrow \text{P3}_{\text{Chlorkyuygenit}}$.

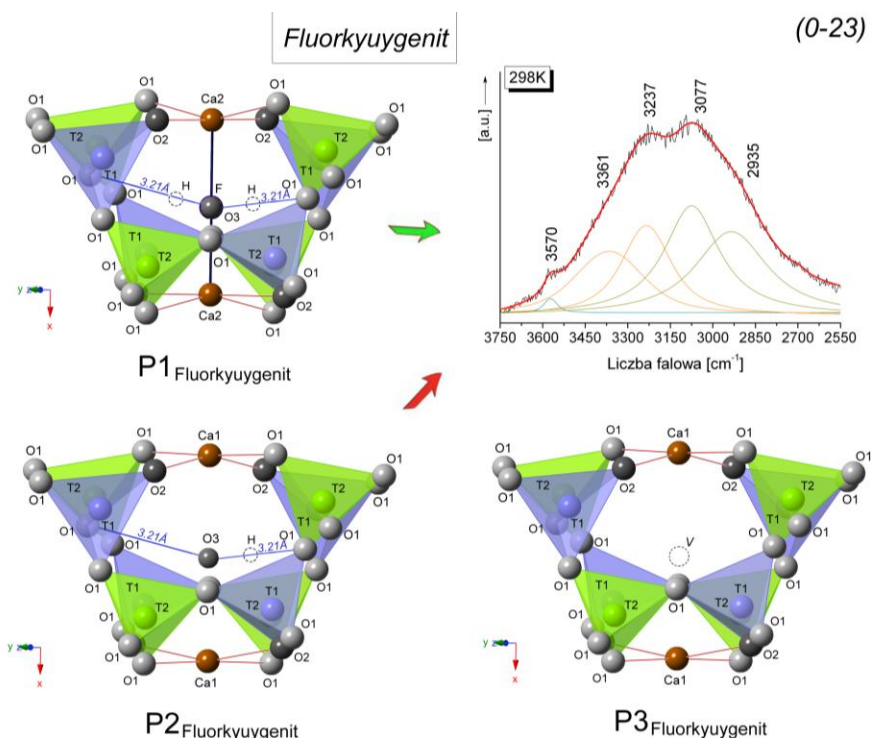


Rys. 6.12. Widmo rozproszenia Ramana przedstawiające pasma związane z obecnością grup OH i H_2O w pustkach strukturalnych ($\text{P1}_{\text{Chlorkyuygenit}}$, $\text{P2}_{\text{Chlorkyuygenit}}$, $\text{P3}_{\text{Chlorkyuygenit}}$) chlorkyuygenitu przedstawione w temperaturze 298 K w zakresie 3800-3400 cm^{-1} . Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlorkyuygenitu opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Pustki zobrazowano w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki i uwzględniając zależność daną przez *Libowitzky et. al.* [64], widmo rozproszenia Ramana chlorkyuygenitu w zakresie 3750-2550 cm^{-1} można podzielić na trzy regiony liczb falowych: 3750-3580 cm^{-1} (1), 3580-3500 cm^{-1} (2) oraz 3500-2550 cm^{-1} (3) (Rys. 6.12.). W zakresie (1) pasma przypisano do drgań grup OH w $\text{P3}_{\text{Chlorkyuygenit}}$ zlokalizowanych na widmie przy 3640 cm^{-1} , które w oparciu o wcześniej wspomnianą empiryczną zależność można powiązać z odległością $\text{O-H}\cdots\text{O} \approx 4.05 \text{ \AA}$. Odległości międzyatomowe $\text{O-H}\cdots\text{O}$ są na tyle duże, że na widmie rozproszenia Ramana pasmo to będzie związane z atomami tworzącymi wiązania o charakterze nie-wodorowym ($\text{P3}_{\text{Chlorkyuygenit}}$ na rys. 6.12.) podobnie jak to miało miejsce w przypadku chlormayenitu. W regionie (2) pasmo zlokalizowane przy 3576 cm^{-1} jest charakterystyczne dla

P2_{Chlorkyuygenit}, a odległość O-H...O jest bliska 3.26 Å. Sugeruje to możliwość utworzenia słabych wiązań wodorowych poprzez protony związane z grupami OH. Pozostałe cztery pasma w regionie (3) związane są z drganiami rozciągającymi anty-symetrycznymi (3450, 3366 cm⁻¹) oraz symetrycznymi (3187, 3044 cm⁻¹) cząsteczki wody obecnej w P1_{Chlorkyuygenit}. Na podstawie empirycznej zależności danej przez *Libowitzky et. al.* [64] poszczególnym pasmom obserwowanym na widmie ramanowskim chlorkyuygenitu w regionie (3) można przypisać potencjalne odległości d_{O...O} o wartościach odpowiednio 2.81 Å, 2.72 Å, 2.67 Å, 2.63 Å. Sugeruje to, że w strukturze chlorkyuygenitu obecne są stosunkowo silne wiązania wodorowe, a cały układ powinien być trwały i mało wrażliwy na zmiany temperatury. Charakter pasm związanych z obecnością cząsteczki wody w strukturze określony jest poprzez nietypowe rozłożenie protonów w obrębie pustki strukturalnej. Potwierdzeniem tej hipotezy może być brak pasm na widmie rozproszenia Ramana oraz ich obecność, ale o niewielkiej intensywności na widmie IR w zakresie 1800-1400 cm⁻¹, w którym zazwyczaj występują drgania deformacyjne wody (Rys. 6.10.).

Odmienny kształt widma fluorkyuygenitu w zakresie drgań wodorowych wynika z niewystępowania w tym materiale pustek strukturalnych, w których dochodzi do zmiany koordynowania glinu. W konsekwencji w zakresie od 3750 do 2550 cm⁻¹ można wyróżnić tylko dwa charakterystyczne regiony: (1) 3580-3500 cm⁻¹ oraz (2) 3500-2550 cm⁻¹. Przypisanie pasm w nich występujących do poszczególnych podjednostek oraz oddziaływań między atomami wydaje się być identyczne, jak dokonane w przypadku analizy regionów (2) i (3) w chlorkyuygenicie. Zmianie ulegają tylko wzajemne położenia pasm na widmie, a tym samym związane z nimi odległości D-A. W efekcie pasmom zlokalizowanym przy 3570, 3361, 3237, 3077 oraz 2935 cm⁻¹ odpowiadają odległości O-H...O bliskie odpowiednio 3.09 Å, 2.77 Å, 2.72 Å, 2.67 Å oraz 2.64 Å. Rozdzielenie to potwierdza, że proces hydratacji nie prowadzi do zmiany koordynowania atomów glinu. Oznacza to, że obecność fluoru w centrum pustki strukturalnej będzie wpływała na mniejszą zdolność do akumulowania wody w strukturze, niż ma to miejsce dla odmian mayenitów, w których w strukturze krystalicznej występował pierwotnie chlor.



Rys. 6.13. Widmo rozproszenia Ramana przedstawiające pasma związane z obecnością grup OH i H₂O w pustkach strukturalnych (P1_{Fluorkyuygenit}, P2_{Fluorkyuygenit}, P3_{Fluorkyuygenit}) fluorkyuygenitu w zakresie 3800-3400 cm⁻¹. Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę fluorkyuygenitu opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Analiza położeń pasm wodorowych widm Ramana fluorkyuygenitu potwierdza wcześniej przedstawione wnioski odnośnie występowania wiązań wodorowych uzyskane na podstawie pomiarów rentgenograficznych. W efekcie strukturę krystaliczną fluorkyuygenitu można opisać przy pomocy trzech typów pustek strukturalnych (Rys. 6.13.), w których:

- (1) 93% zawiera molekuly wody oraz jony F⁻ w pozycji X → P1_{Fluorkyuygenit},
- (2) 5% obejmuje pustki utworzone przez 8x [AlO₄] obsadzone centralnie przez jony OH⁻ → P2_{Fluorkyuygenit},
- (3) 2% pustek strukturalnych pozostaje pustych → P3_{Fluorkyuygenit}.

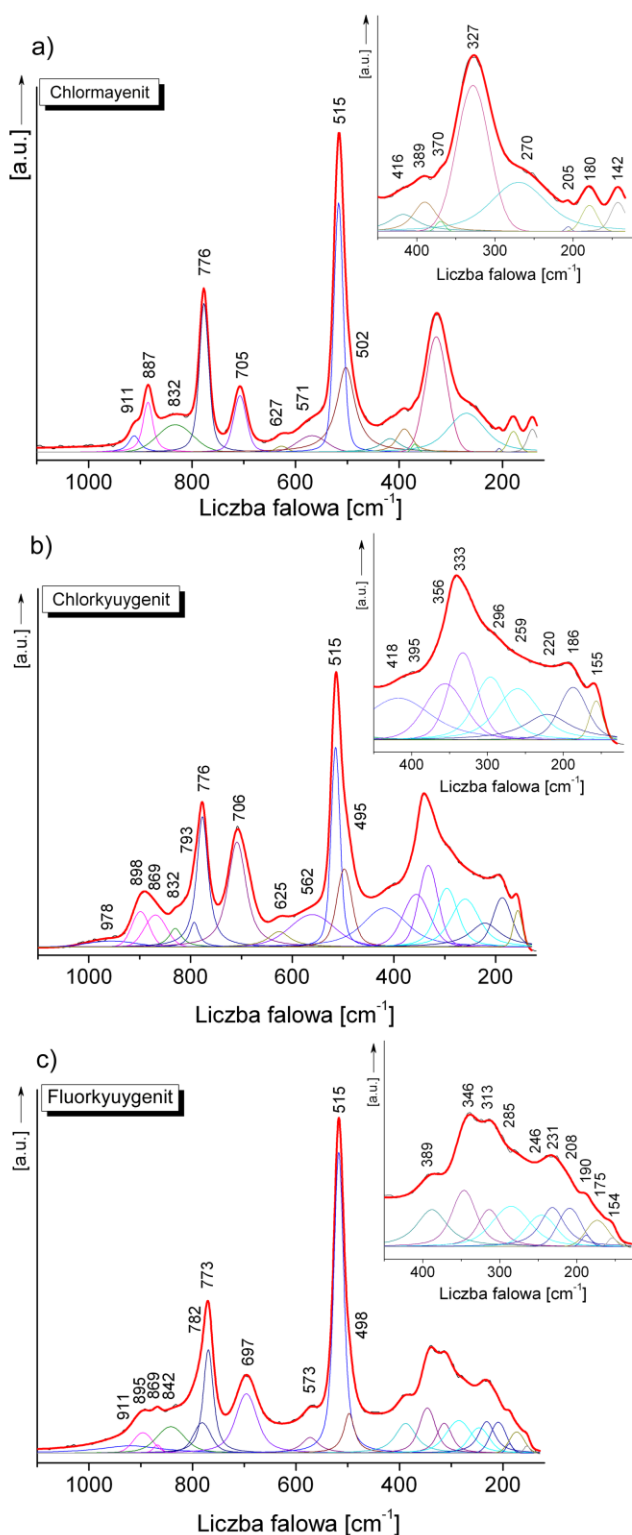
Drgania atomów tworzących pustki strukturalne

Widma rozproszenia Ramana chlormayenitu, chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu w zakresie niskich liczb falowych (1100-120 cm⁻¹) poddano również analizie

spektroskopowej uwzględniając przy tym wyniki dopasowania modelowych widm teoretycznych, będących sumą funkcji Voigta, do widm eksperymentalnych (Rys. 6.14.).

Struktura krystaliczna badanych minerałów znajduje wyraźne odzwierciedlenie na widmach wibracyjnych w postaci obecności szeregu pasm związanych z drganiami w obrębie podstawowych podjednostek strukturalnych, charakterystycznych dla minerałów z grupy mayenitu. Ze względu na bardzo podobną budowę krystaliczną, widma w tym zakresie charakteryzują się zbliżonymi kształtami - przede wszystkim widoczne są, wspólne dla wszystkich widm, drgania pochodzące od atomów tworzących tetraedry $[\text{AlO}_4]$. Ponadto widma te są zbliżone do widma zarejestrowanego dla syntetycznej odmiany mayenitu [2, 65]. Ich analiza w zakresie drgań o niskich częstotliwościach stwarza również możliwość uzupełnienia wcześniejszych informacji strukturalnych uzyskanych na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, związanych między innymi ze sposobem koordynowania atomów, typem oraz rodzajem podstawień izomorficznych czy też defektów strukturalnych. I tak, na podstawie charakterystycznych pasm można stosunkowo łatwo potwierdzić obecność grup atomów tj. $[\text{AlO}_6]$, $[\text{CaO}_6]$, $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$, będących wspólnymi podjednostkami w strukturze minerałów z grupy mayenitu.

Widma ramanowskie w zakresie $1100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$, wszystkich badanych minerałów z grupy mayenitu, zdominowane są przez obecność trzech intensywnych pasm związanych z czterema podstawowymi typami drgań (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4) w obrębie $[\text{AlO}_4]$. Towarzyszy im szereg pasm o mniejszej intensywności (Rys. 6.14.). Jako widmo modelowe / referencyjne opisujące podstawowe typy drgań jednostek strukturalnych, charakterystycznych dla wszystkich minerałów z grupy mayenitu, może posłużyć widmo chlormayenitu - struktura widm pozostałych minerałów: chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu jest do niego bardzo zbliżona (Tabela 6.11.).



Rys. 6.14. Widma rozproszenia Ramana w zakresie 1100-120 cm^{-1} a) chlormayenitu, b) chlorkyuygenitu oraz c) fluorkyuygenitu wraz z powiększonym fragmentem każdego widma w zakresie 450-120 cm^{-1} .

Symetria drgania		Rodzaj drgania	Chlormayenit	Chlorkyuygenit	Fluorkyuygenit
			Położenie pasma [cm^{-1}]		
		O-H	911	978	911
F_1, F_2	ν_3	Al-O w $[\text{AlO}_4]$	887	898	895
			-	869	869
			832	832	842
			-	793	782
A_2	ν_1	Al-O w $[\text{AlO}_4]$	776	776	773
			705	706	697
A_{2g}	ν_3	Al-O w $[\text{AlO}_6]$	627	625	-
F_1, F_2	ν_4	Al-O w $[\text{AlO}_4]$,	571	562	573
		O-Al-O w $[\text{AlO}_4]$,	515	515	515
		Fe-O w $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$	502	495	498
E	ν_1	Al-O w $[\text{AlO}_6]$	416	418	-
E	ν_2	Ca-O-Ca, O-Ca-O, O-Al-O w $[\text{AlO}_4]$	389	395	389
			370	356	346
			327	333	313
			270	296	285
		drgania sieciowe (X-Ca-X, Ca-X-Ca, O-Ca-O, Ca-O-Ca) X = Cl lub F	-	259	246
			205	220	231
			-	-	208
			180	186	190
			-	-	175
			142	155	154

Tabela 6.11. Przypisanie pasm oraz ich położenie obserwowane na widmach rozproszenia Ramana chlormayenitu, chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu.

Analiza widma chlormayenitu pozwoliła także przyjrzeć się bliżej pewnym niuansom związanym ze strukturą krystaliczną, podjednostkami budującymi tą strukturę oraz wszelkimi zmianami zachodzącymi pod wpływem procesu hydratacji lub też podstawień izomorficznych. Przedstawiony poniżej opis widma chlormayenitu wraz z przypisaniem pasm, poszczególnym drganiom, ułatwi analizę widm Ramana innych minerałów wchodzących w skład całej grupy mayenitu.

W oparciu o dane literaturowe, słabe pasmo zlokalizowane przy 911 cm^{-1} na widmie ramanowskim chlormayenitu przypisano deformacyjnemu drganiu OH w obrębie grupy Ca-OH [66, 67] lub w obrębie Al-O-H...O-Al [69]. *Ruszak et. al.* Pokazali także, że w strukturze syntetycznego mayenitu pasmo to może pochodzić od drgań OH zlokalizowanych w obrębie $\text{P1}_{\text{Chlormayenit}}$ (Rys. 6.4.). Dwa pasma zlokalizowane przy 887 oraz 832 cm^{-1} pochodzą od drgań ν_3 (Al-O) [68, 69], podczas gdy najbardziej intensywne pasmo przy 776 cm^{-1} oraz pojedynczo występujące przy 705 cm^{-1} związane są z drganiami ν_1 (Al-O) w obrębie podjednostki $[\text{AlO}_4]$ [2]. O obecności tetraedrów glinowych świadczą także pasma zlokalizowane poniżej 700 cm^{-1} , którym przypisuje się

drżenia pochodzące od grup Al-O zlokalizowanych w obrębie podjednostek $[\text{AlO}_4]$ [70]. Warto jednak podkreślić, że *Serna et. al.* w swoich badaniach skupili się tylko na opisie tetraedrycznie koordynowanego jonu glinu. W przypadku chlormayenitu, ze względu na proces hydratacji, w strukturze pojawia się dodatkowy typ podjednostek strukturalnych, w których Al^{3+} jest koordynowany oktaedrycznie, a drżenia takiej podjednostki mają nieco inny charakter i występują przy innych liczbach falowych, aniżeli w przypadku podjednostek tetraedrycznych. Biorąc ten fakt pod uwagę, mało intensywnemu pasmu zlokalizowanemu przy 627 cm^{-1} przypisano drżenia ν_3 (typ symetrii A_{2g}) w obrębie $[\text{AlO}_6]$. Obecność tego pasma na widmie rozproszenia Ramana można także uznać za wskaźnik zmian w strukturze idealnego mayenitu. Obecność pasma przy 571 cm^{-1} może być związana ze wzrostem koncentracji Fe^{3+} , który podstawia w strukturze atomy glinu. Stąd też niektórzy autorzy sugerują, że pasmo przy 571 cm^{-1} może być związane z drżaniami pochodzącymi od Fe-O w obrębie $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ [2, 32, 59, 71].

Najbardziej charakterystycznymi pasmami obserwowanymi na widmie minerałów o strukturze mayenitu są pasma, których maksimum występuje przy około 515 oraz 502 cm^{-1} , a którym przypisuje się drżenia ν_2 w obrębie $[\text{AlO}_4]$ lub ν_1 w obrębie $[\text{AlO}_6]$ [2]. Pasma o podobnym położeniu zostały także zaobserwowane w przypadku minerałów glinowych tj. gipsyt, boehmit oraz bajeryt [72, 73, 74]. Autorzy cytowanych prac sugerują, że obecność dwóch nakładających się pasm (515 i 502 cm^{-1}) w tym rejonie jest wynikiem występowania glinu w dwóch różnych pozycjach (T1 i T2), wewnątrz struktury krystalicznej minerału.

Badane widma ramanowskie poniżej 500 cm^{-1} zawierają szereg pasm o niewielkiej intensywności, wynikających w głównej mierze z drgań sieciowych całych podjednostek strukturalnych w ramach komórki elementarnej. W zakresie tym występują także drżenia jonów wapnia w koordynacji oktaedrycznej [75], jak również pasma pochodzące od drgań deformacyjnych w obrębie O-Al-O. I tak pasma o niewielkiej intensywności zlokalizowane przy 416 , 389 oraz 370 cm^{-1} można przypisać drżaniom deformacyjnym w obrębie Ca-O-Ca lub O-Ca-O [75] lub wiązać z drżaniami ν_2 (typ E) w obrębie $[\text{AlO}_4]$ [69, 76]. Najbardziej intensywne pasmo w zakresie niskich liczb falowych obserwowane przy 327 cm^{-1} wraz z pasmem 270 cm^{-1} , charakteryzującym się dużą, w porównaniu z sąsiednimi pasmami, szerokością połówkową, związane jest z drżaniami rozciągającymi w ramach grupy O-Ca-O. *Galuskin et. al.* pasmom w pobliżu 300 cm^{-1} przypisał drżenia występujące w obrębie podjednostki $\text{Ca}[\text{AlO}_4]$ [32]. Stąd też pasmu zlokalizowanemu przy 327 cm^{-1} przypisano drżenia związane z ruchami rotacyjnymi zachodzącymi w obrębie

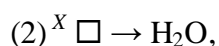
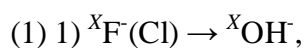
podjednostek $[\text{AlO}_4]$, podczas gdy słabszemu położonemu przy 270 cm^{-1} - drgania w obrębie $[\text{AlO}_4]$ lub $[\text{AlO}_6]$. Z kolei trzy pasma o niewielkiej intensywności obserwowane przy 205 , 180 i 142 cm^{-1} wg *Frost et. al.* pochodzą od drgań deformacyjnych w obrębie Cl-Ca-Cl [77]. Pasmom tym towarzyszą drgania pochodzące od ruchów o charakterze libracji lub translacji w obrębie $[\text{AlO}_4]$ jak również $[\text{AlO}_6]$.

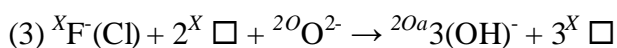
Badania temperaturowe - wyniki i analiza

Chlormayenit jest przykładem minerału, w którym po raz pierwszy stwierdzono i opisano nowy mechanizm inkorporacji grup OH do struktury krystalicznej prowadzący do powstania nowego typu defektów strukturalnych [32]. W wyniku tego procesu atomy tlenu O_2 , pierwotnie tworzące tetraedr glinowy, ulegają częściowo podstawieniu przez trzy inne atomy ($3 \cdot \text{O}_2\text{a}$). Skutkiem tego pierwotnie bezwodna odmiana $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ ulega przekształceniu wg schematu $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2 \rightarrow 0.75[\text{Cl}^- + \text{O}^{2-} = 3(\text{OH}^-)]$ do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{31.25}(\text{OH})_{2.25}\text{Cl}_{1.25}$ [32]. Warto podkreślić, że prowadzi to także do zmiany koordynowania niektórych kationów glinu z ich koordynacji tetraedrycznej na oktaedryczną (4 na 6), a w obrębie nowo powstałej pustki strukturalnej dochodzi do powstania ugrupowań $[\text{AlO}_5\text{OH}]$ albo $2 \cdot [\text{AlO}_3\text{OH}]$. Powstała struktura chlormayenitu okazuje się być stabilna w warunkach normalnych. Pojawia się jednak pytanie na ile będzie ona stabilna w warunkach wyższych temperatur oraz jak temperatura wpłynie na proces dehydratacji i jakie zmiany strukturalne wywoła? Odpowiedzi na to pytanie szukano wykonując badania rentgenograficzne monokryształów chlormayenitu wygrzanych uprzednio do 573 K oraz 773 K oraz pomiary widm rozproszenia Ramana w szerokim zakresie temperatur od 293 K do 873 K .

Opisane do tej pory schematy zakładały, że proces hydratacji w minerałach o strukturze mayenitu zachodzi wg schematu $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ [20, 42]. Najnowsze badania wykonane przez grupę dr hab. Galuskina pokazują, że w przypadku chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu mechanizm inkorporacji wody jest nieco inny. W przypadku obu minerałów obserwuje się nietypowe podstawienia izomorficzne związane z częściowym obsadzeniem pozycji X przez chlor lub fluor oraz wodę molekularną.

W konsekwencji wyróżniliśmy trzy podstawowe typy inkorporacji wody do struktury pierwotnie bezwodnych minerałów z grupy mayenitu:

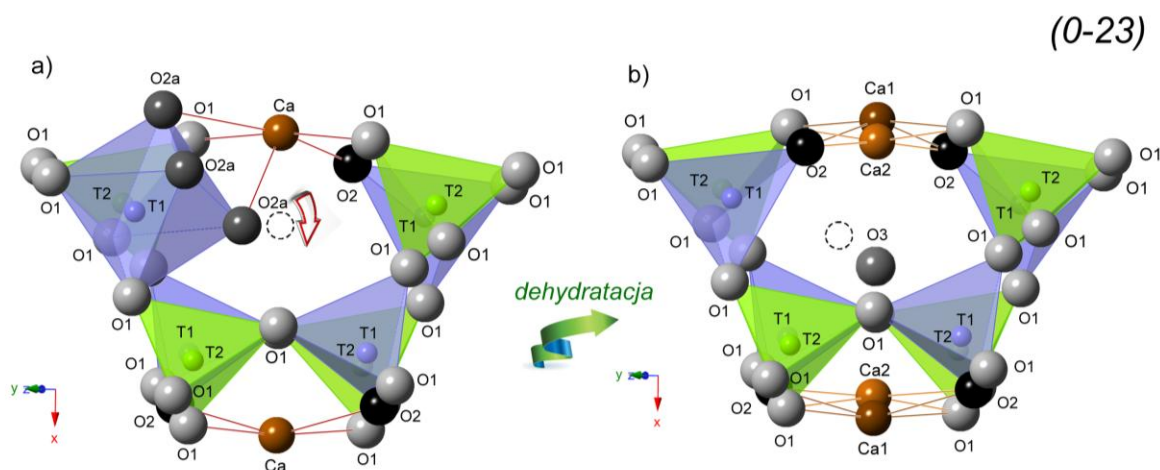




Podobnie jak w przypadku chlormayenitu, pojawia się również pytanie związane ze stabilnością struktury zawierającej cząsteczkę wody i wpływem temperatury na zmiany struktury krystalicznej minerałów. Ze względu jednak na niewielkie rozmiary kryształów chlorkyuygenitu i fluorkyuygenitu ($< 30 \mu\text{m}$) wykonanie badań rentgenowskich było niemożliwe, a analizę ich stabilności termicznej oparto o badania ramanowskie w szerokim zakresie temperatur 293 K - 873 K.

Badania rentgenograficzne oparte na dyfrakcji monokrystalicznej

Analiza wyników rentgenograficznych kryształów chlormayenitu wygrzanych w 573 K oraz 773 K pokazała, że sam proces wygrzewania nie prowadzi do istotnych zmian parametrów komórki elementarnej - wartości zmierzone w wyższych temperaturach są zbliżone do obserwowanych w przypadku minerału niewygrzewanego. Obserwuje się przy tym istotne zmiany w zawartości tlenu i tak w kryształach chlormayenitu wygrzanym w 573 K jest już tylko około 8% atomów tlenu O2a z ilości pierwotnie obecnej w mineralu niegrzanym (Tabela 6.12.).



Rys. 6.15. Zmiany zachodzące w $\text{P2}_{\text{Chlormayenit}}$ pod wpływem procesu dehydratacji. a) pustka strukturalna obecna w temperaturze 298 K, b) pustka powstała w wyniku działania wysokiej temperatury obecna w temperaturze powyżej 598 K. Pustki strukturalne opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym pozycje wodoru zaznaczono za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Wynika to z faktu, że proces wygrzewania prowadzi jednocześnie do usunięcia ze struktury minerału części grup OH na skutek procesu dehydratacji oraz przemieszczenia

się części tych grup w kierunku centrum pustki strukturalnej. Zmiany te można opisać przy pomocy schematu: $3\text{OH}_{(\text{O2a})} \rightarrow \text{O}_{\text{O2}} + \text{OH}_x + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, który pozwala określić teoretyczny empiryczny wzór minerału w postaci $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{31.35}(\text{OH})_{1.93}[\text{Cl}_{1.25}(\text{OH})_{0.12}] \cdot 0.08\text{H}_2\text{O}$. Proces dehydratacji, powiązany z przemieszczenie grup OH w kierunku pozycji X, prowadzi również do rozdzielania pozycji wapnia na Ca1 i Ca2 (Rys. 6.15.). Wynika to z silnego oddziaływania jonu anionowego OH^- na kation Ca^{2+} obecny w obrębie pustki strukturalnej.

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
M1	Ca	0.13756(9)	0	0.25	0.00548(9)	0.95(3)
M2	Ca	0.156(7)	0	0.25	0.013(4)	0.05(3)
T1	Al	0.016311(11)	0.016311(11)	0.016311(11)	0.00461(4)	0.94
T1	Fe	0.016311(11)	0.016311(11)	0.016311(11)	0.00461(4)	0.06
T2	Al	0.875	0	0.25	0.00336(4)	1
O1	O	0.03542(3)	0.44465(3)	0.15012(3)	0.00681(5)	1
O2	O	0.18400(3)	0.18400(3)	0.18400(3)	0.00793(11)	0.9195(19)
O2a	O	0.2005(4)	0.2848(3)	0.1057(4)	0.0068(8)	0.0804(19)
X	Cl	0.375	0	0.25	0.0111(2)	0.2354(18)
Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	0.0056(2)	0.00660(6)	0.00425(6)	0.00054(7)	0.000	0.000
M2	0.026(12)	0.0064(12)	0.0052(13)	0.0013(13)	0.000	0.000
T1 (Al)	0.00461(4)	0.00461(4)	0.00461(4)	0.00092(3)	0.00092(3)	0.00092(3)
T1 (Fe)	0.00461(4)	0.00461(4)	0.00461(4)	0.00092(3)	0.00092(3)	0.00092(3)
T2	0.00304(8)	0.00351(6)	0.00351(6)	0.000	0.000	0.000
O1	0.00759(11)	0.00607(11)	0.00677(11)	0.00068(8)	-0.00333(9)	-0.00154(8)
O2	0.00793(11)	0.00793(11)	0.00793(11)	-0.00185(9)	-0.00185(9)	-0.00185(9)
O2a	0.0081(15)	0.0050(13)	0.0074(14)	-0.0016(10)	0.0012(11)	0.0009(11)
X	0.0058(3)	0.0138(3)	0.0138(3)	0.000	0.000	0.000

Tabela 6.12. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla kryształu chlormayenitu wygrzanego w 573 K. Poprzez Sof oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego [56], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

Podobnie jak w przypadku analizy kryształów niewygrzanych, także w tym przypadku ocena możliwości powstawania wiązań wodorowych w obszarze pustki strukturalnej możliwa jest jedynie na podstawie rozważań teoretycznych. I tak najbliższymi potencjalnymi akceptorami protonu mogą być atomy tlenu tworzące tetraedry glinowe, przy czym oszacowane odległości donor-akceptor wynoszą 3.26 Å w przypadku tlenu O1 i 3.29 Å dla tlenu O2 (Tabela 6.13.).

Donor	Akceptor	Różnica między walencyjnością atomów tlenu	Odległość międzyatomowa [Å]
573K			
OH _{O2a} *	OH _{O2a}	-0.015	2.64
OH _{O2a}	O1	-0.078	2.74
OH _{O2a}	O1	-0.078	2.78
OH _{O2a}	O1	-0.078	2.92
OH _X **	O1 x4	-0.230	3.29
OH _X	O2 x4	-0.226	3.26
773K			
OH _X **	O1 x4	-0.230	3.29
OH _X	O2 x4	-0.226	3.26

Tabela 6.13. Potencjalne odległości donor-akceptor otrzymane dla kryształu chlormayenitu wygrzanego w 573 K oraz w 773 K. * oznacza atomy tlenu w pozycji O2a, podczas gdy ** - atomy w centrum pustki strukturalnej w pozycji X.

Warto zauważyć, że rozdzielenie pozycji wapnia i jego przesunięcie z Ca1 do Ca2 będzie skutkowało pojawianiem się wyższego deficytu elektronów na tlenie O1 (-0.230 e⁻) niż na tlenie O2 (-0.226 e⁻). Oznacza to, że tlen O1, jako akceptor protonu, może tworzyć silniejsze wiązanie wodorowe niż tlen O2.

Badania rentgenograficzne kryształu chlormayenitu wygrzanego w 773 K pokazują, że w strukturze minerału brak jest atomów w pozycji O2a, podczas gdy obserwuje się obecność grup OH w centralnej pozycji X (Tabela 6.13., 6.14.). W takim przypadku najbliższymi potencjalnymi akceptorami protonu w tego typu pustce strukturalnej stają się atomy tlenu tworzące tetraedry glinowe, przy czym odległości D-A są bliskie 3.26 Å (takie same jak obserwowane w kryształach wygrzewanych w 573 K). Dla akceptorowych atomów O2, odległość akceptor-donor wynosi natomiast około 3.29 Å (w przypadku tlenu O2) (Tabela 6.14.). Obserwuje się także rozdzielenie pozycji wapnia na Ca1 oraz Ca2 w tych fragmentach struktury krystalicznej, w której doszło do zmiany koordynowania (6→4) glinu (Tabela 6.14.).

Podsumowując, efekty dehydratacyjne prowadzące do zmian w strukturze chlormayenitu, a wywołane wygrzewaniem w temperaturze 773 K, opisuje schemat $3\text{OH}_{(\text{O2a})} \rightarrow \text{O}_{\text{O2}} + \text{OH}_{\text{X}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Obserwowany proces całkowitej dehydratacji pozwala określić wzór empiryczny minerału jako $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\text{Cl}_{1.19}(\text{OH})_{0.81}] \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$.

Pozycja	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Sof
M1	Ca	0.36194(10)	0.5000	0.2500	0.00517(8)	0.853(6)
M2	Ca	0.3287(8)	0.5000	0.2500	0.0080(7)	0.147(6)
T1	Al	0.232452(13)	0.232452(13)	0.232452(13)	0.00400(5)	0.94
T1	Fe	0.232452(13)	0.232452(13)	0.232452(13)	0.00400(5)	0.06
T2	Al	0.3750	0.0000	0.2500	0.00375(5)	1
O1	O	0.19369(4)	0.28565(3)	0.09958(4)	0.00725(7)	1
O2	O	0.31562(4)	0.31562(4)	0.31562(4)	0.00931(12)	1
X	Cl	0.8750	0.0000	0.2500	0.0115(3)	0.199(3)
X	OH	0.8750	0.0000	0.2500	0.0115(4)	0.147(6)
Pozycja	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	0.0053(2)	0.00653(7)	0.00368(6)	0.00108(6)	0.000	0.000
M2	0.0130(19)	0.0058(4)	0.0054(4)	-0.0002(4)	0.000	0.000
T1 (Al)	0.00400(5)	0.00400(5)	0.00400(5)	0.00002(4)	0.00002(4)	0.00002(4)
T1 (Fe)	0.00400(5)	0.00400(5)	0.00400(5)	0.00002(4)	0.00002(4)	0.00002(4)
T2	0.00352(10)	0.00386(7)	0.00386(7)	0.000	0.000	0.000
O1	0.00654(14)	0.00820(14)	0.00700(15)	0.00363(12)	-0.0008(12)	-0.0018(11)
O2	0.00931(12)	0.00931(12)	0.00931(12)	-0.00202(12)	-0.0020(12)	-0.0020(12)
X (Cl)	0.0059(4)	0.0143(5)	0.0143(5)	0.000	0.000	0.000
X (OH)	0.0059(8)	0.0143(4)	0.0143(4)	0.000	0.000	0.000

Tabela 6.14. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla kryształu chlormayenitu wygrzanego w 773 K. Poprzez Sof oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego [56], podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.

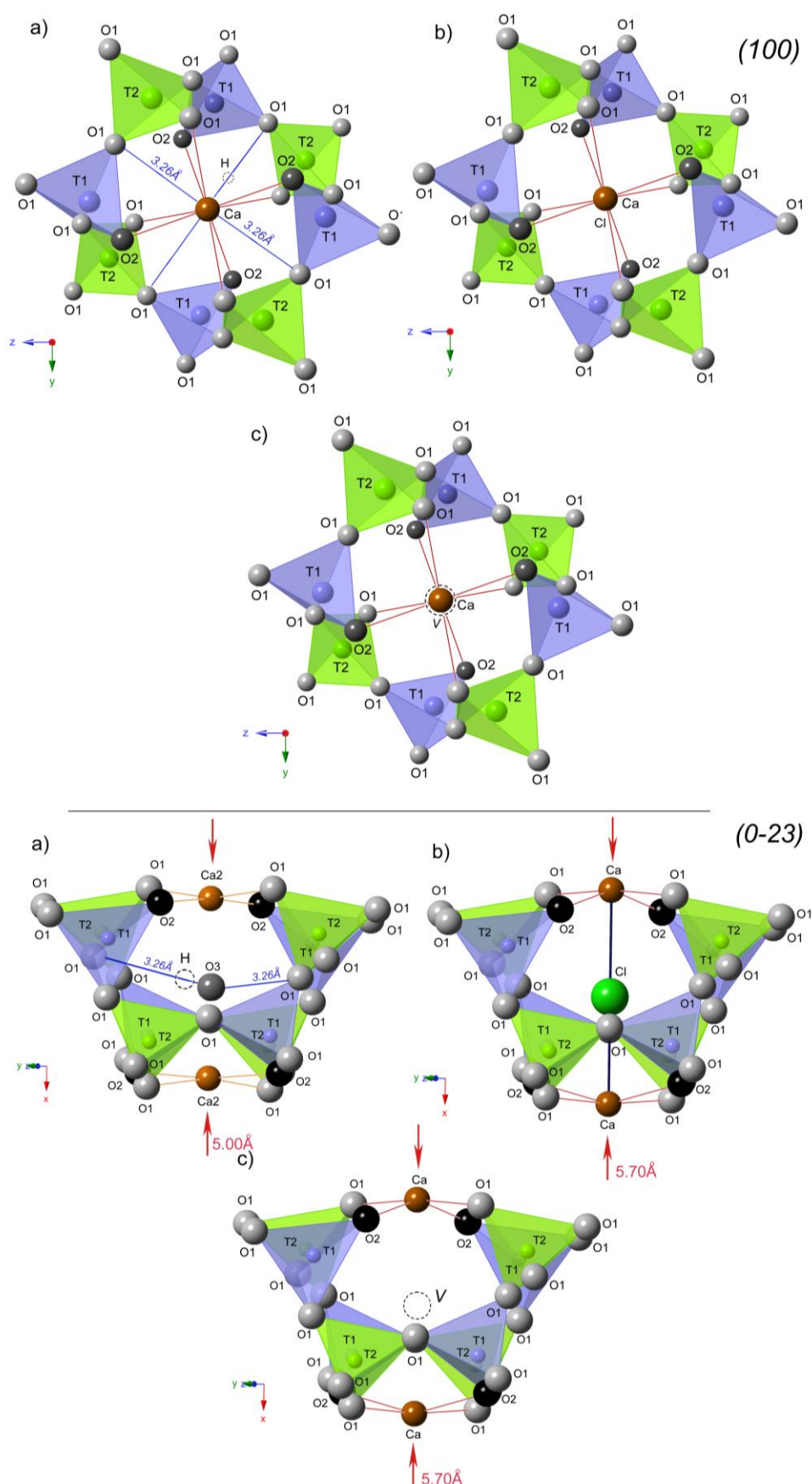
		573K	773K
		Odległość międzyatomowa [Å]	
Ca1	O1 x2	2.3821(3)	2.3743(4)
	O1 x2	2.4905(10)	2.5027(11)
	O2 x2	2.4143(4)	2.4198(4)
	O2a* x2	2.257(4)	-
	O2a* x2	2.475(5)	-
Ca2	Cl	2.8531(11)	2.8508(12)
	O1 x2	2.378(3)	2.3829(11)
	O1 x2	2.68(8)	2.845(8)
	O2 x2	2.373(13)	2.3600(7)
	O3H	-	2.451(9)
T1*	O1 x3	1.7864(4)	1.7842(4)
	O2*	1.7131(7)	1.7333(8)
	O2a* x3	2.098(4)	-
T2*	O1 x4	1.7440(3)	1.7465(4)

Tabela 6.15. Odległości międzyatomowe uzyskane jako wynik udokładnienia struktury dla kryształu chlormayenitu wygrzanego do 573 K i 773 K. * pozycja O2 lub O2a jest obsadzana w strukturze, podczas gdy T1 oraz T2 to pozycje glinu.

Wyniki badań rentgenograficznych uzyskane dla wygrzanego w 773 K kryształu chlormayenitu pokazują, że proces dehydratacji prowadzi do zredukowania pierwotnej liczby pustek strukturalnych w strukturze minerału. W efekcie strukturę krystaliczną

chlormayenitu można opisać przy pomocy trzech typów pustek strukturalnych (Rys. 6.16.), z których:

- (1) 22% utworzonych jest przez 4x [T1O₄] oraz 4x [T2O₄], zawierające jony Cl⁻ w pozycji X, ulokowane liniowo pomiędzy dwoma atomami wapnia (Ca1-Ca1) w odległości $d_{\text{Ca1-Cl}} \approx 2.85 \text{ \AA}$ tworząc pustkę o średnicy $\approx 5.70 \text{ \AA}$ (Tabela 6.15.)
→ P1_{Chlormayenit},
- (2) 37% utworzonych przez 8x [AlO₄] zawierających grupy OH znajdujące się w centrum pustki strukturalnej wyznaczonej przez pozycje wapnia Ca2-Ca2 oraz odległość $d_{\text{Ca2-O3}} \approx 2.45 \text{ \AA}$ tworząc pustkę o średnicy $\approx 5.00 \text{ \AA}$ (Tabela 6.15.)
→ P2_{Chlormayenit},
- (3) 41% pustek utworzonych przez 8 tetraedrów T1 oraz T2 pozostaje nieobsadzonych
→ P3_{Chlormayenit}.



Rys. 6.16. Rodzaje pustek strukturalnych obserwowanych po procesie dehydratacji, w strukturze chlormayenitu (a) P1_{Chlormayenit}, b) P2_{Chlormayenit}, c) P3_{Chlormayenit}) zasugerowane na podstawie danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (0-23).

Charakterystyka spektroskopowa na podstawie teorii grup

Wyznaczona na podstawie badań rentgenograficznych struktura wygrzanego w temperaturze 773 K kryształu chlormayenitu pozwoliła wyznaczyć liczbę oraz symetrię drgań normalnych. Wyniki obliczeń wskazują, że dla idealnej struktury minerału liczba poszczególnych typów drgań o danej symetrii, które mogą być obserwowane na widmach eksperymentalnych wynosi: $\Gamma_{red773K} = 8A_1(R) + 18E(R) + 32F_1 + 10A_2 + 34F_2(IR, R)$ (R = drgania aktywne w Ramanie, IR = drgania aktywne w podczerwieni). Pozostałe typy drgań są optycznie nieaktywne. Ze względu jednak na wpływ pola krystalicznego wpływającego na obniżenie lokalnej symetrii układu, na widmach eksperymentalnych można spodziewać się zmiany charakteru drgań, czego efektem będzie uaktywnienie się pierwotnie nieaktywnych drgań.

W przypadku pozostałych kryształów: chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu nie wykonano analizy teoretycznej ze względu na brak danych rentgenograficznych.

Charakterystyka spektroskopowa oparta o eksperyment

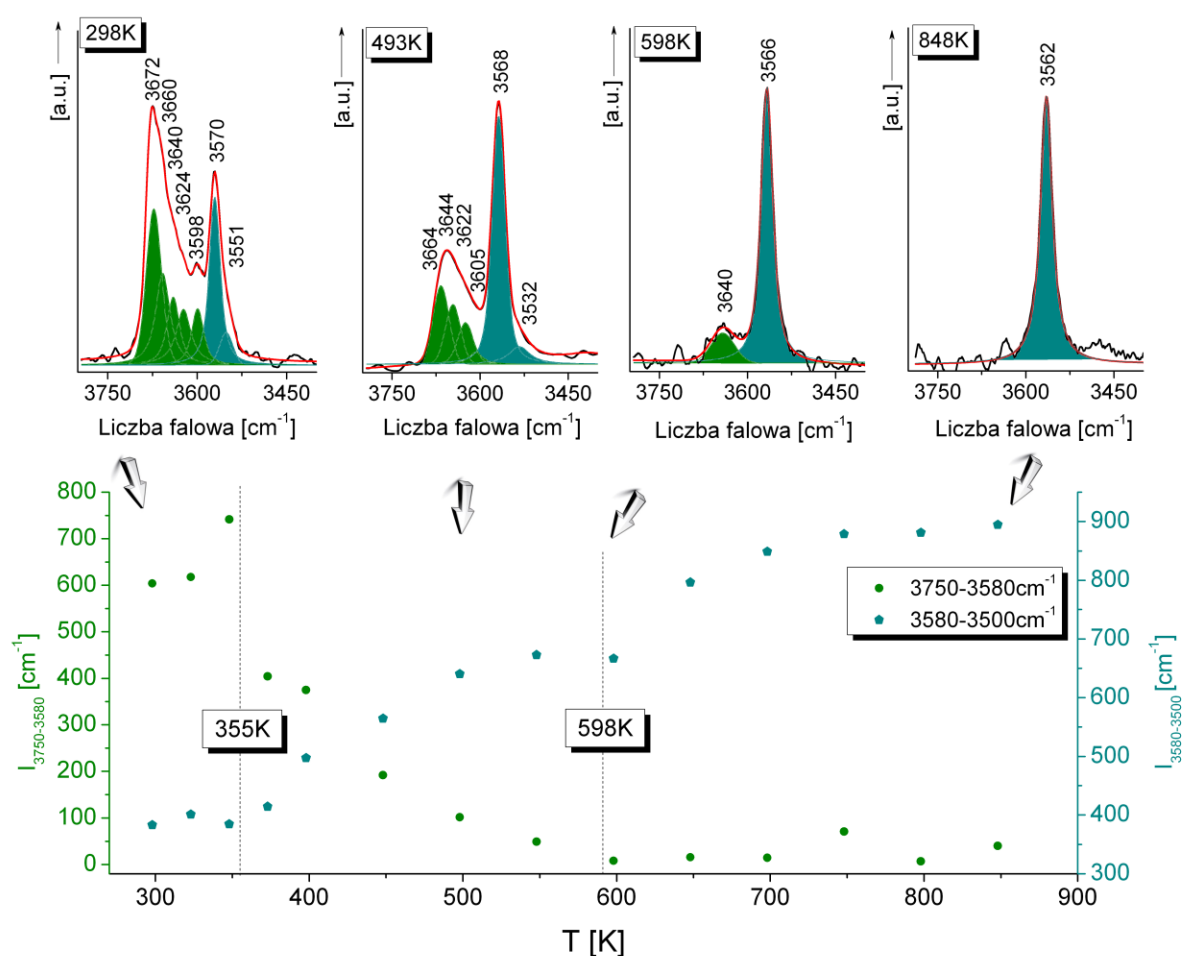
Analiza pasm związanych z drganiami atomów w centrum pustki strukturalnej dla chlormayenitu

W oparciu o temperaturowe pomiary Ramana chlormayenitu przeprowadzone w zakresie 298 - 873 K wyznaczono zmiany intensywności integralnej pasm w zakresie drgań grup hydroksylowych ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$). Obszar widmowy podzielono przy tym na dwa zakresy: (1) $3700-3580\text{ cm}^{-1}$ oraz (2) $3580-3500\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 6.17.).

Obserwowane zmiany intensywności integralnej pasm chlormayenitu w poszczególnych zakresach drgań OH wykazują odmienne zachowanie w funkcji temperatury. I tak intensywność pasm z przedziału (1) maleje, podczas gdy dla pasm z (2) o niższych częstotliwościach rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Stopniowy, obserwowany w zakresie temperatur 298 K - 355 K, zanik intensywności, szczególnie widoczny dla szerokiego pasma o maksimum około 3672 cm^{-1} jest wynikiem powolnego usuwania ze struktury chlormayenitu swobodnych lub słabo z nią związanych grup hydroksylowych (Rys. 6.17.). Wzrost wartości I_a w zakresie (1) aż do temperatury 355 K zachodzi przy braku zmian intensywności integralnej w zakresie (2). Może to wskazywać na wzrost odległości T2-O2a-H, destabilizację podjednostki $[AlO_6]$ i stopniowe przemieszczaniem się grupy OH w kierunku centrum pustki strukturalnej. W temperaturze

598 K zaznacza się obecność pasma o niewielkiej intensywności przy 3640 cm^{-1} , co wskazuje na pozostanie tylko pojedynczych grup OH w $\text{P2}_{\text{Chlormayenit}}$ w całej strukturze minerału.

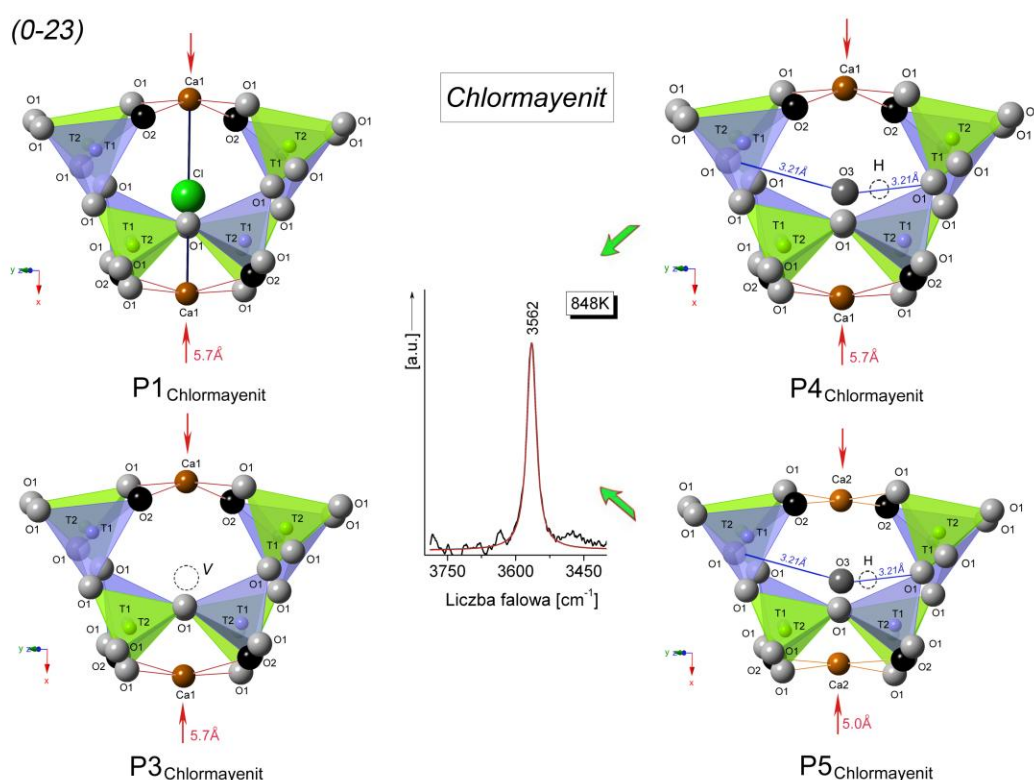
Analiza zmian intensywności integralnych pasm w zakresie (1) powyżej 598 K wskazuje z kolei na zmianę koordynacji praktycznie wszystkich atomów glinu z oktaedrycznej na tetraedryczną. W efekcie w strukturze chlormayenitu pojawia się nowy typ pustki strukturalnej ($\text{P5}_{\text{Chlormayenit}}$) z centralnie obsadzoną pozycją X przez grupy O3-H, a cała struktura minerału staje się zbliżona do struktury „brearleyitu” [40] oraz odmiany syntetycznej [2, 65]. Obserwacje te potwierdzają wcześniejsze dane, poczynione w oparciu o pomiary rentgenograficzne.



Rys. 6.17. Temperaturowe zmiany pasm ramanowskich kryształu chlormayenitu w zakresie drgań rozciągających O-H. Widma w zakresie $3800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ oraz zmiany intensywności integralnej pasm z zakresów $3750\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$ i $3580\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury.

Wraz ze wzrostem temperatury, obserwuje się przesuwanie się pasma przy 3570 cm^{-1} w kierunku niższych liczb falowych: 3566 cm^{-1} (598 K) oraz 3562 cm^{-1} (848 K)

(Rys. 6.17.). Empiryczna zależność opracowana przez *Libowitzky et. al.* [64] sugeruje, że przesunięcie to można powiązać ze skracaniem się odległości O-H...O od 3.26 Å (położenie pasma 3570 cm⁻¹ obserwowane przy 298 K) do 3.21 Å (3562 cm⁻¹ dla 878 K). Wzrost wartości intensywności integralnej w obszarze (2), następujący wraz ze wzrostem temperatury, można także powiązać z reorganizacją struktury spowodowaną częściową dehydratacją oraz przemieszczaniem się grup OH w kierunku centrum pustki strukturalnej (Rys. 6.17.). Można zatem przypuszczać, że pasmo zlokalizowane przy 3562 cm⁻¹ pochodzi zarówno od drgań rozciągających grupy OH w P4_{Chlormayenit} jak i od P5_{Chlormayenit} (Rys. 6.18.). Pojedyncze pasmo wskazuje przy tym na jednakowe odległości d_{O-H...O} w obu typach pustek strukturalnych potwierdzając, że w minerałach o strukturze mayenitu jony hydroksylowe preferują obsadzanie centralnej pozycji X. Należy nadmienić, że pasmo o tym samym położeniu i zbliżonym kształcie było wcześniej obserwowane na widmach Ramana prezentowanych dla syntetycznej odmiany mayenitu Ca₁₂Al₁₄O₃₂(OH)₂ [20].



Rys. 6.18. Fragment widma Ramana ukazujący pasmo związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych (P4_{Chlormayenit} i P5_{Chlormayenit}) chlormayenitu, zmierzone w temperaturze 848 K w zakresie 3800-3400 cm⁻¹. Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlormayenitu po procesie wygrzewania opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

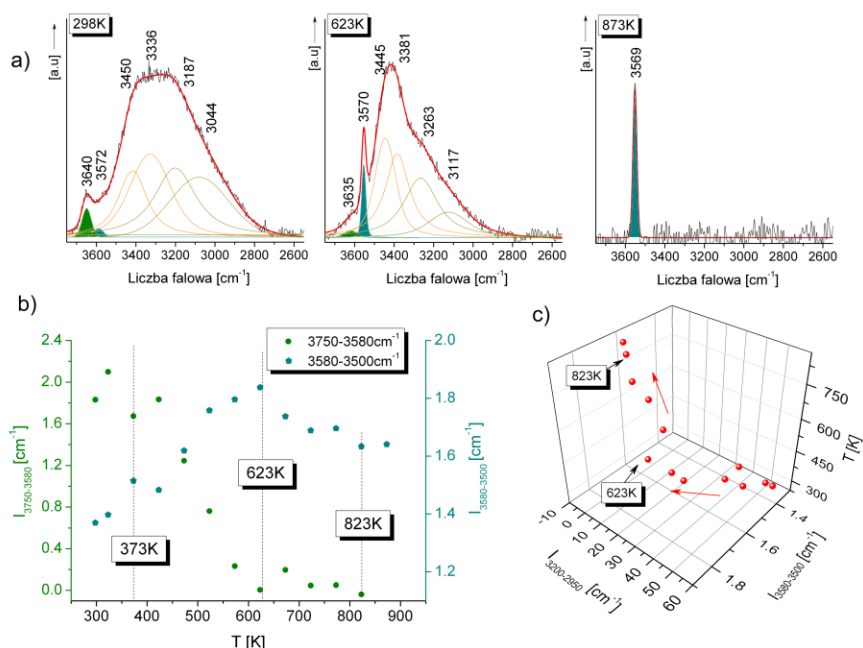
Wyniki badań ramanowskich pozwoliły zatem uzupełnić wcześniejsze wyniki rentgenograficzne i w pełni opisać strukturę krystaliczną minerału po procesie hydratacji (Rys. 6.18.) uwzględniając występowanie:

- (1) 16% pustek strukturalnych o średnicy $\sim 5.70 \text{ \AA}$ utworzonych jest przez $4x [\text{TlO}_4]$ oraz $4x [\text{Tl}_2\text{O}_4]$ z jonami Cl^- w pozycji X $\rightarrow \text{P1}_{\text{Chlormayenit}}$,
- (2) 41% pustek strukturalnych utworzonych przez 8 tetraedrów T1 oraz T2 nieobsadzonych przez żaden jon $\rightarrow \text{P3}_{\text{Chlormayenit}}$,
- (3) 12% pustek strukturalnych o średnicy 5.70 \AA utworzonych przez $8x [\text{AlO}_4]$ oraz obsadzonych przez jony OH^- w pozycji X $\rightarrow \text{P4}_{\text{Chlormayenit}}$,
- (4) 31% pustek strukturalnych o średnicy 5.00 \AA powstałych w wyniku dehydratacji utworzonych jest przez $8x [\text{AlO}_4]$ obsadzonych przez jony OH^- w pozycji X $\rightarrow \text{P5}_{\text{Chlormayenit}}$.

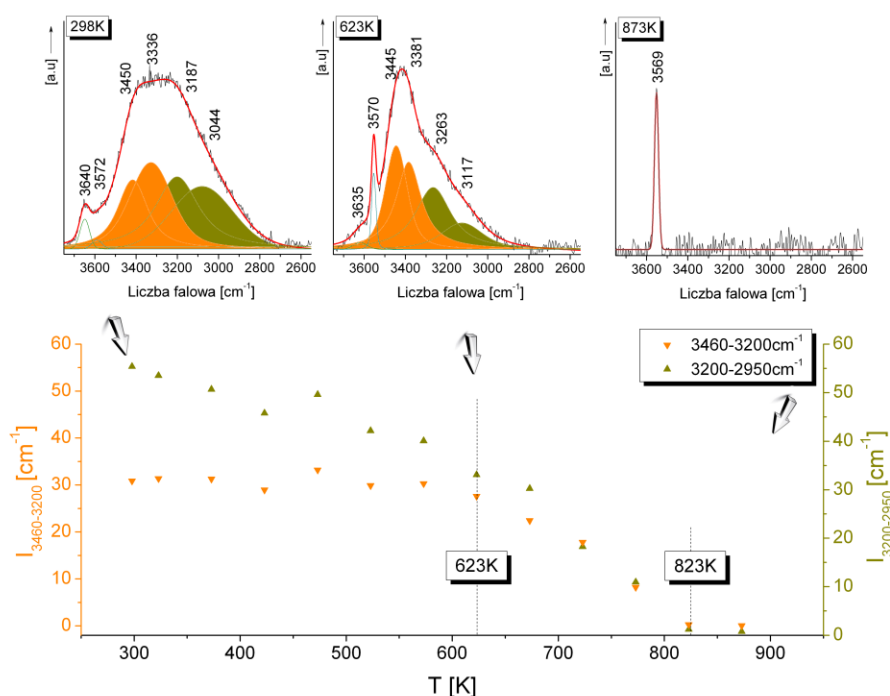
Analiza pasm związanych z drganiami atomów w centrum pustki strukturalnej dla chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu

Temperaturowe zmiany widm rozproszenia Ramana **chlorkyuygenitu** w regionie wysokich częstotliwości ($3800\text{--}2550 \text{ cm}^{-1}$) poddano podobnej analizie, jak w przypadku kryształu chlormayenitu. Wybrany fragment widma podzielono przy tym na cztery zakresy, a mianowicie: (1) $3750\text{--}3580 \text{ cm}^{-1}$, (2) $3580\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$, (3) $3460\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ oraz (4) $3200\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$. Podział ten wynika z obecności zarówno grup hydroksylowych jak i wody molekularnej w składzie minerału, co sugerowały już wcześniejsze wyniki analizy składu chemicznego (Rys. 6.19., 6.20.).

Zmiany intensywności integralnej I_a w zakresie (1) wykazują podobny trend wraz ze wzrostem temperatury, jak dla chlormayenitu. W wyniku procesu dehydratacji, poczynając od 373 K , obserwuje się spadek wartości I_a . Związane jest to ze stopniowym przemieszczaniem grup OH w kierunku centrum pustki strukturalnej i z jednoczesną zmianą koordynowania pojedynczych podjednostek $[\text{AlO}_6] \rightarrow [\text{AlO}_4]$. Procesy te zachodzą aż do temperatury bliskiej 600 K , gdzie wszystkie oktaedry $[\text{AlO}_6]$ ulegają przekształceniu do $[\text{AlO}_4]$ (Rys 6.19b.).



Rys. 6.19. Temperaturowe zmiany widm i intensywności pasm obserwowane dla kryształu chlorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających O-H: a) przykładowe widma w regionie 3800-2550 cm⁻¹, b) temperaturowe zmiany intensywności integralnych pasm w zakresach 3750-3580 cm⁻¹ i 3580-3500 cm⁻¹ w funkcji temperatury oraz c) wykres korelacyjny obejmujący zmiany intensywności integralnych dla zakresów widma 3580-3500 i 3200-2950 cm⁻¹ w funkcji temperatury.

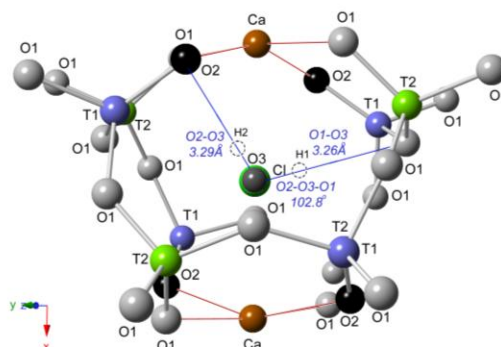


Rys. 6.20. Temperaturowe zmiany widm Ramana kryształu chlorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających wody molekularnej (zakres 3800-2550 cm⁻¹) oraz zmiany intensywności integralnej pasm w zakresach 3460-3200 cm⁻¹ oraz 3200-2950 cm⁻¹ w funkcji temperatury.

W przypadku pasm z regionu (2) obserwuje się stopniowy wzrost wartości I_a wraz ze wzrostem temperatury aż do 623 K, co można powiązać z procesem deprotonacji zachodzącej w pustkach strukturalnych zawierających cząsteczki wody, przy jednoczesnym tworzeniu grup OH obsadzających centralną pozycję X (Rys. 6.19b.). Dowodem potwierdzającym tą hipotezę jest wykres ukazujący korelacje pomiędzy zmianami wartości I_a pasm w zakresach 3460-3200 cm^{-1} i 3580-3500 cm^{-1} (Rys. 6.19c.). Ujawnia on, że do temperatury 623 K spadek wartości I_a pasm w zakresie (4) związany jest z jednoczesnym wzrostem intensywności integralnej pasm z zakresu (2). Trend temperaturowych zmian I_a pasm w zakresach (3) i (4) jest do siebie bardzo zbliżony, ale wykazuje pewne różnice widoczne zwłaszcza w zakresie od 293 K do 673 K (Rys. 6.20.). Wartości I_a obserwowane w zakresie (3) widma nie zmieniają się w sposób znaczący, podczas gdy dla pasm w zakresie (4) ujawnia się stopniowy spadek wartości integralnej intensywności wraz ze wzrostem temperatury. Wynika to zapewne z przemieszczania się protonów w obrębie pustki strukturalnej, co w efekcie prowadzi do osłabiania siły wiązania wodorowego i wzrostu liczby wiązań słabszych.

Charakter temperaturowych zmian obserwowanych na widmach rozproszenia Ramana uwarunkowany może być również różną pozycją protonów w strukturze, które dążą do utworzenia w danej temperaturze najkorzystniejszego energetycznie układu z atomami podjednostki glinowo-tlenowej. Warto podkreślić, że protony tworzące z tlenem O3 cząsteczkę wody mają najprawdopodobniej możliwość swobodnego przeskoku pomiędzy najbliższymi pozycjami w obrębie danej pustki strukturalnej, co znajduje odzwierciedlenie w dużej szerokości połówkowej pasm pochodzących od drgań cząsteczek wody. Różny charakter zmian intensywności pasm w przedziale temperatur 298 K - 673 K może także świadczyć o tym, że jeden z protonów z molekuly wody, tworzący silniejsze wiązanie wodorowe (H1), będzie miał możliwość łatwiejszego przemieszczania się w obrębie pustki strukturalnej niż słabiej związany proton z pozycji H2. Wydaje się także, że wariant zakładający powstanie wiązania z atomem tlenu w pobliżu pozycji wapnia, formalnie zabroniony w przypadku minerałów o strukturze mayenitu, jest wariantem najbardziej optymalnym. W tym przypadku odległości międzyatomowe są bliskie $d_{\text{O1-O3}} \approx 3.26 \text{ \AA}$, $d_{\text{O2-O3}} \approx 3.29 \text{ \AA}$, a kąt płaski pomiędzy atomami tlenu wynosi $\text{O1-O3-O2} \approx 102.8^\circ$ (Rys. 6.21.). Należy również przypuszczać, że wiązanie O3-H1...O2 będzie wiązaniem tworzącym się tylko w pewnym zakresie temperatur (Rys. 6.21.), ulegając przy tym szybkiemu osłabianiu wraz ze wzrostem temperatury.

Dalsze zmiany temperatury powyżej 673 K prowadzą do stopniowego spadku wartości intensywności integralnej w zakresach (3) i (4) widma (Rys. 6.20.). Takie zachowanie wskazuje na rozpoczęcie procesu dehydroksylacji związanego z rozpadem wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy O1...H1-O3-H2...O2. Całkowite uwolnienie wody ze struktury chlorkyuygenitu następuje w temperaturze ~823 K (Rys. 6.20.). Wynik ten jest w dobrej zgodności z obserwacjami dla innych uwodnionych minerałów, w których podobne procesy zachodzą w temperaturze bliskiej 800 K [78, 79, 80, 81].



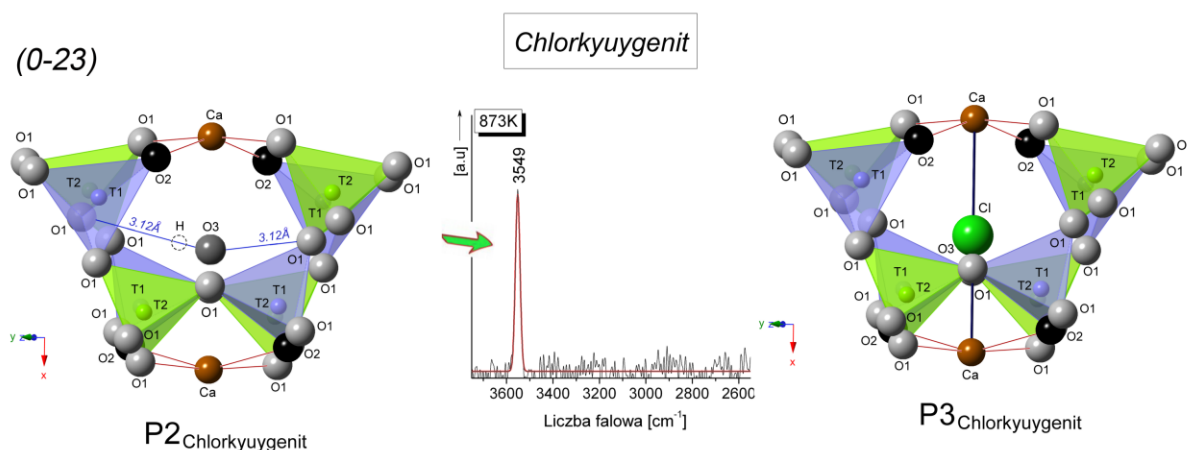
Rys. 6.21. Prawdopodobny model pustki strukturalnej P1_{Fluorkyuygenit} z zaznaczonymi potencjalnymi odległościami D-A oraz kątem O2-O3-O1. Pozycje protonu zaznaczono za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Podsumowując można stwierdzić, że dla chlorkyuygenitu proces dehydroksylacji zachodzi równomiernie w całej objętości struktury krystalicznej minerału, prowadząc do wzrostu liczby pustek nieobsadzonych. Pomimo niemal całkowitego usunięcia wody molekularnej ze struktury minerału, w temperaturze około 823 K, symetria i parametry komórki elementarnej kryształu nie ulegają zmianie. Jednocześnie, nawet w wysokich temperaturach, wewnątrz pustek strukturalnych pozostaje pewna ilość grup OH, o czym świadczy stała wartość intensywności integralnej pasm z zakresu (2) widma (Rys. 6.20.). Pasma o maksimum przy 3576 cm⁻¹ ulega, wraz z temperaturą, stopniowemu przesunięciu w kierunku 3570 cm⁻¹ (773 K) i dalej do 3559 cm⁻¹ (873 K). Wskazuje to na niewielkie zmiany geometrii pustek strukturalnych, świadcząc o stabilności termicznej tych fragmentów struktury chlorkyuygenitu. Co ciekawe podobnie do wyników chlormayenitu, położenie obu tych pasm jest bliskie ich pozycjom na widmach syntetycznej odmiany mayenitu Ca₁₂Al₁₄O₃₂(OH)₂.

Biorąc pod uwagę powyżej przedstawione rozważania, dotyczące procesów dehydratacji oraz dehydroksylacji, teoretyczny empiryczny wzór chlorkyuygenitu można zapisać w postaci Ca₁₂Al₁₄O_{31.91}[C_{2.38}□_{3.62}]_{Σ6}·0.09H₂O+3.62H₂O, co oznacza, że jego

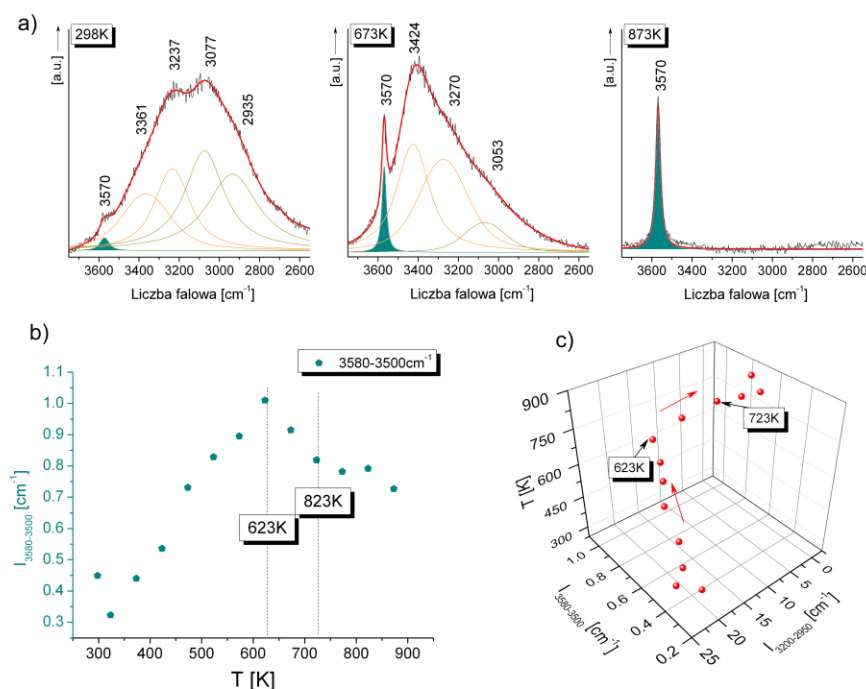
struktura krystaliczna staje się bliska strukturze mayenitu opisywanego dotychczas w literaturze [20]. W konsekwencji wyniki badań rozproszenia Ramana pokazują, że strukturę krystaliczną chlorkyuygenitu po procesie dehydratacji oraz dehydroksylacji można opisać przy pomocy dwóch typów pustek strukturalnych (Rys. 6.22.), z których:

- (1) 87% zawiera jony Cl^- w pozycji $\text{X} \rightarrow \text{P3}_{\text{Chlorkyuygenit}}$,
- (2) 13% obejmuje pustki utworzone przez $8 \times [\text{AlO}_4]$ obsadzone centralnie przez jony $\text{OH}^- \rightarrow \text{P2}_{\text{Chlorkyuygenit}}$.

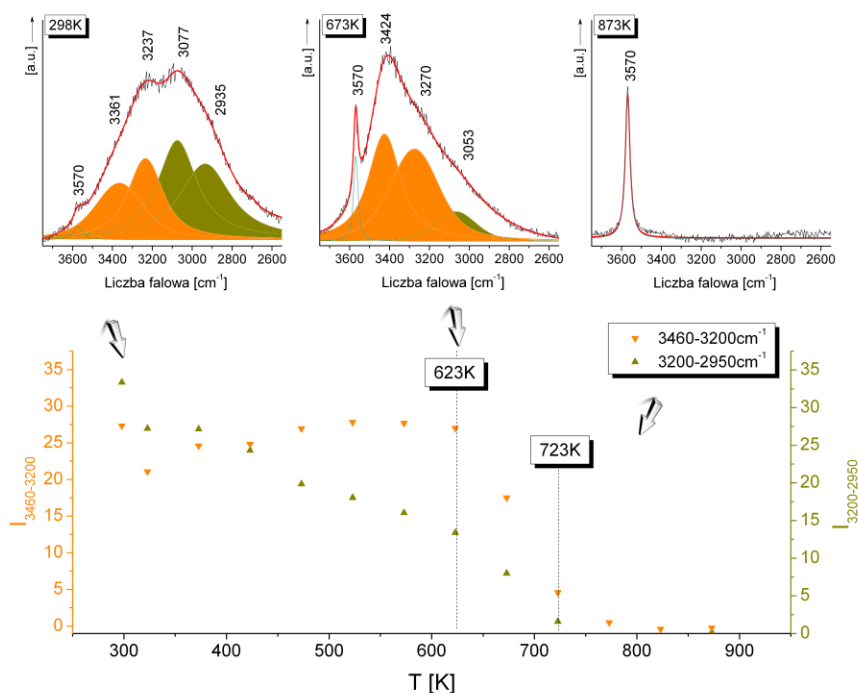


Rys. 6.22. Fragment widma Ramana ukazujący pasmo związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych ($\text{P2}_{\text{Chlorkyuygenit}}$) chlorkyuygenitu zmierzone w temperaturze 878 K w zakresie $3800\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$. Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlorkyuygenitu po procesie wygrzewania opracowano na podstawie analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Widma rozproszenia Ramana **fluorkyuygenitu** w zakresie liczb falowych $3800\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$, podobnie jak poprzednio dla chlormayenitu oraz chlorkyuygenitu, przeanalizowano biorąc pod uwagę zmiany intensywności pasm spowodowane podwyższaniem temperatury do 973 K. Wyznaczono przy tym zmiany intensywności integralnej pasm w zakresach drgań rozciągających wiązanie OH tj. (1) $3580\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, (2) $3430\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ oraz (3) $3200\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ (3) (Rys. 6.23., 6.24).



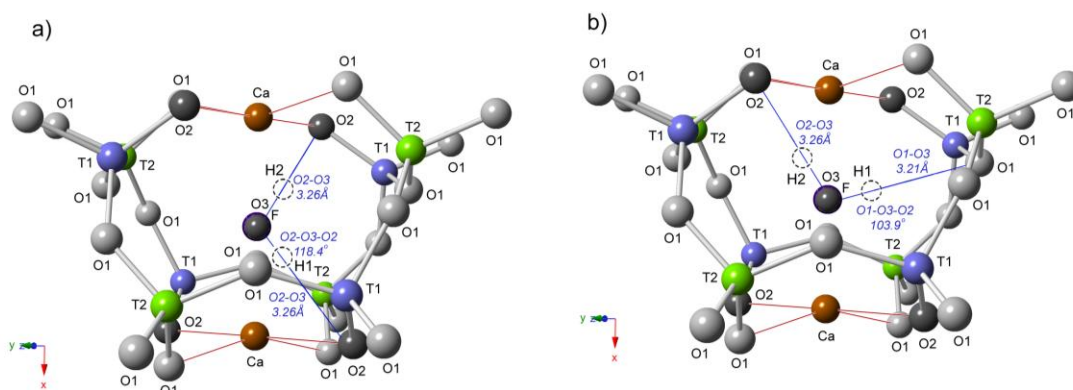
Rys. 6.23. Temperaturowe zmiany widm i intensywności pasm obserwowane dla kryształu fluorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających O-H: a) przykładowe widma w regionie 3800-2550 cm^{-1} , b) temperaturowe zmiany intensywności integralnych pasm w zakresie 3580-3500 cm^{-1} w funkcji temperatury oraz c) wykres korelacji obejmujący zmiany intensywności integralnych intensywności integralnych dla zakresów widma 3580-3500 i 3200-2950 cm^{-1} w funkcji temperatury.



Rys. 6.24. Temperaturowe zmiany widm Ramana kryształu fluorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających wody molekularnej (zakres 3800-2550 cm^{-1}) oraz zmiany intensywności integralnej pasm w zakresach 3460-3200 cm^{-1} oraz 3200-2950 cm^{-1} w funkcji temperatury.

Analiza widm temperaturowych fluorkyuygenitu wykazuje silną korelację zmian intensywności integralnych wyznaczonych w badanych zakresach spektralnych (1), (2) i (3). Przebiegi funkcyjne $I_a(T)$ mają zbliżony charakter do tych obserwowanych dla chlorowej odmiany kyuygenitu. Pojawiające się różnice wynikają prawdopodobnie z obecności fluoru oraz nieco odmiennego charakteru położeń cząsteczek wody i grup OH zawartych w obszarze pustek strukturalnych obu minerałów.

W przypadku pasm znajdujących się w zakresie (1) obserwuje się stopniowy wzrost wartości I_a zachodzący wraz ze wzrostem temperatury. Zmiany te są powiązane ze spadkiem intensywności integralnej I_a pasm z zakresu (3) (Rys. 6.23c.). Nie obserwuje się przy tym istotnych zmian intensywności integralnej pasm z zakresu (2) aż do temperatury 623 K. Zachowanie to sugeruje, że wzrost temperatury prowadzi z jednej strony do deprotonacji, a z drugiej sprzyja tworzeniu się grup hydroksylowych w obrębie danej pustki, w której do tej pory istniały cząsteczki wody. Jest to zatem proces o podobnym charakterze jak obserwowany w przypadku $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ [20] lub $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\text{Cl}_{1.19}(\text{OH})_{0.81}] \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$. Warto tutaj podkreślić, że podobnie jak w przypadku chlorkyuygenitu, najbardziej podatne na zmiany termiczne wydają się być pozycje atomów, które tworzą silniejsze wiązania wodorowe w strukturze fluorkyuygenitu. Potwierdza to także hipotezę wynikającą z badań rentgenowskich mówiącą, że protony występują w dwóch różnych pozycjach H1 oraz H2. Co więcej jedno z wiązań wodorowych, podobnie jak w przypadku chlorkyuygenitu, będzie zwrócone w kierunku tlenu O2 znajdującego się w bliskim sąsiedztwie wapnia (Rys. 6.25.). Wydaje się także, że podobnie jak w przypadku chlorkyuygenitu jednym z wariantów jest ułożenie protonów przy założeniu odległości $d_{\text{O1-O3}} \approx 3.21 \text{ \AA}$, $d_{\text{O2-O3}} \approx 3.26 \text{ \AA}$ przy kącie płaskim $\text{O1-O3-O2} \approx 103.9^\circ$. Innym wariantem może być sytuacja, w której odległości międzyatomowe wynoszą $d_{\text{O2-O3}} \approx 3.26 \text{ \AA}$, a kąt płaski jest równy $\text{O2-O3-O2} \approx 118.4^\circ$.



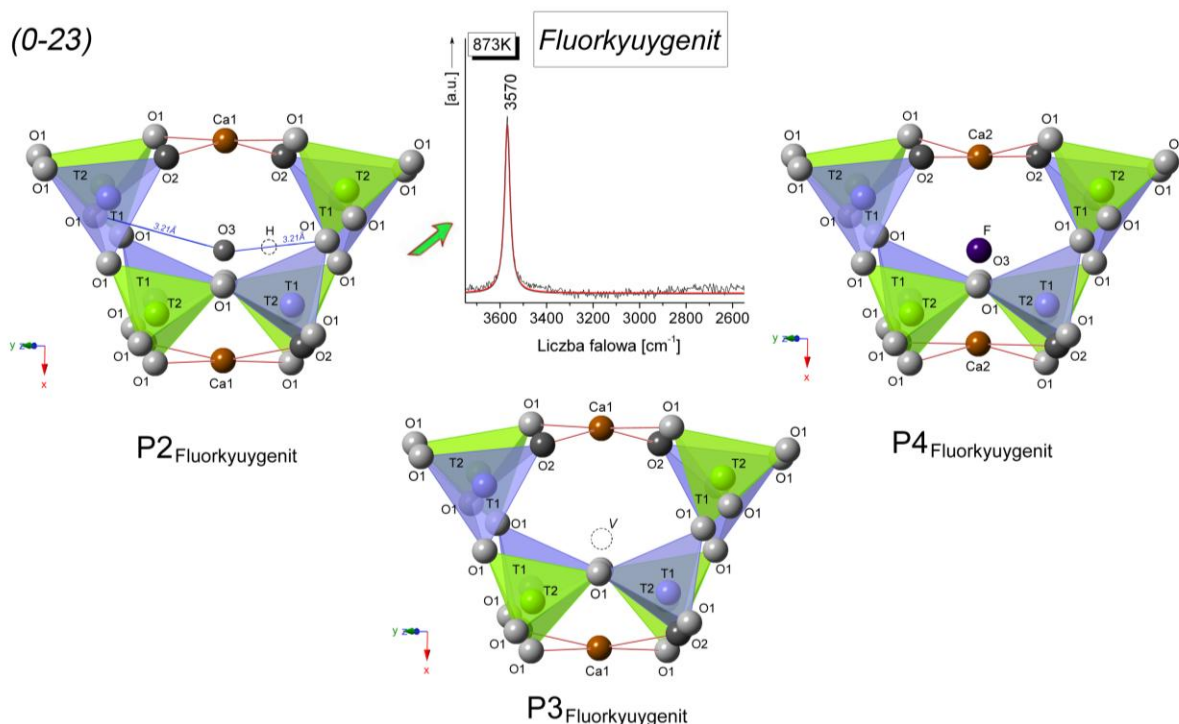
Rys. 6.25. Prawdopodobne modele pustek strukturalnych P1_{Fluorkyuygenit} z zaznaczonymi potencjalnymi odległościami D-A oraz kątami O2-O3-O1 oraz O2-O3-O2. Pozycje protonu zaznaczono za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Analiza temperaturowych zmian intensywności integralnych pokazuje, że w temperaturach powyżej 673 K, wartości I_a w zakresach (1), (2) i (3) stopniowo maleją (Rys. 6.23, 6.24.), sugerując tym samym proces częściowej dehydratacji oraz wskazując na początek procesu dehydroksylacji. Związany jest on z rozpadem wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy O...H1-O3-H2...O. Co ciekawe całkowite uwolnienie wody ze struktury fluorkyuygenitu następuje w temperaturze ~ 723 K, która jest o około 100 K niższa niż w przypadku chlorkyuygenitu (Rys. 6.20.). Wyniki analizy pasm pokazują także, że zmiany strukturalne zachodzą nierównomiernie w całej objętości minerału, co jest wynikiem przeciwnym do wcześniej uzyskanego rezultatu dla odmiany z chlorem.

Należy podkreślić, że pasmo przy 3576 cm^{-1} ulega stopniowemu przesuwaniu w kierunku pozycji 3573 cm^{-1} (673 K) oraz 3570 cm^{-1} (773 K), osiągając takie samo położenie jak w przypadku chlormayenitu (Rys. 6.17.). W wyniku wygrzewania kryształów chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu kształty ich widm ramanowskich zbliżają się do siebie, a różnice w położeniu pasma związanego z drganiami grup OH wynikają tylko z reorganizacji molekularnej w obrębie pustek strukturalnych.

Podsumowując, temperaturowa analiza spektroskopowa pokazała, że strukturę krystaliczną fluorkyuygenitu należy opisywać przyjmując istnienie trzech typów pustek strukturalnych (Rys. 6.26.), z których:

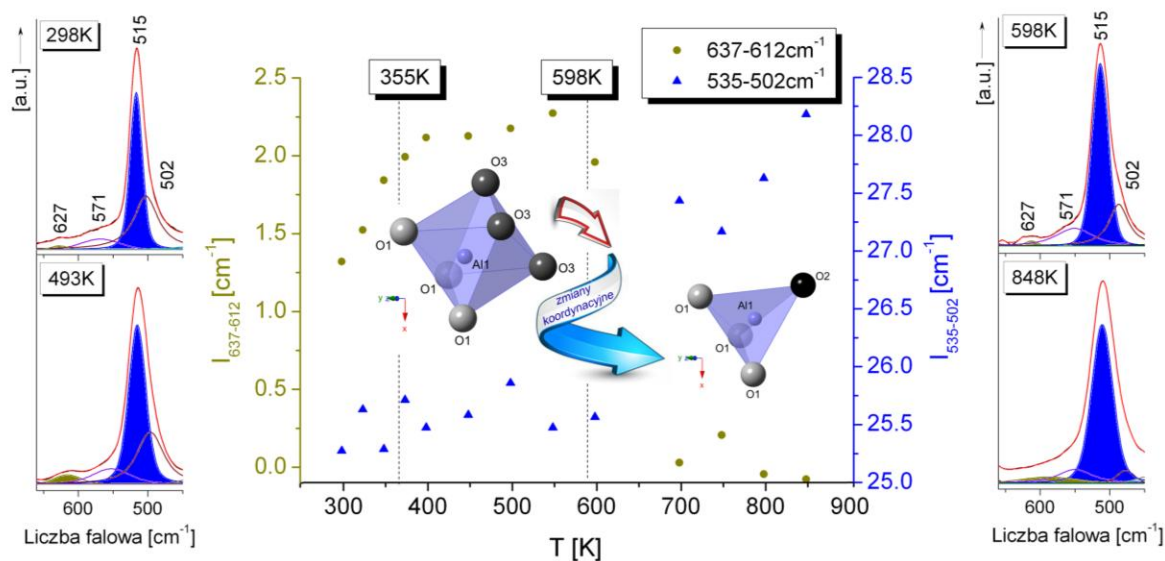
- (1) 93% zawiera jony F^- w pozycji X $\rightarrow P4_{\text{Fluorkyuygenit}}$,
- (2) 5% obejmuje pustki utworzone przez $8x [AlO_4]$ obsadzone centralnie przez jony $OH^- \rightarrow P2_{\text{Fluorkyuygenit}}$,
- (3) 2% pustek strukturalnych pozostaje pustych $\rightarrow P3_{\text{Fluorkyuygenit}}$.



Rys. 6.26. Fragment widma Ramana ukazujący pasmo związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych (P2_{Fluorkyuygenit}) fluorkyuygenitu (878 K, zakres 3800-2550 cm⁻¹). Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę fluorkyuygenitu po procesie wygrzewania opracowano na podstawie analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.

Analiza pasm związanych z drganiami atomów tworzących pustkę strukturalną dla chlormayenitu

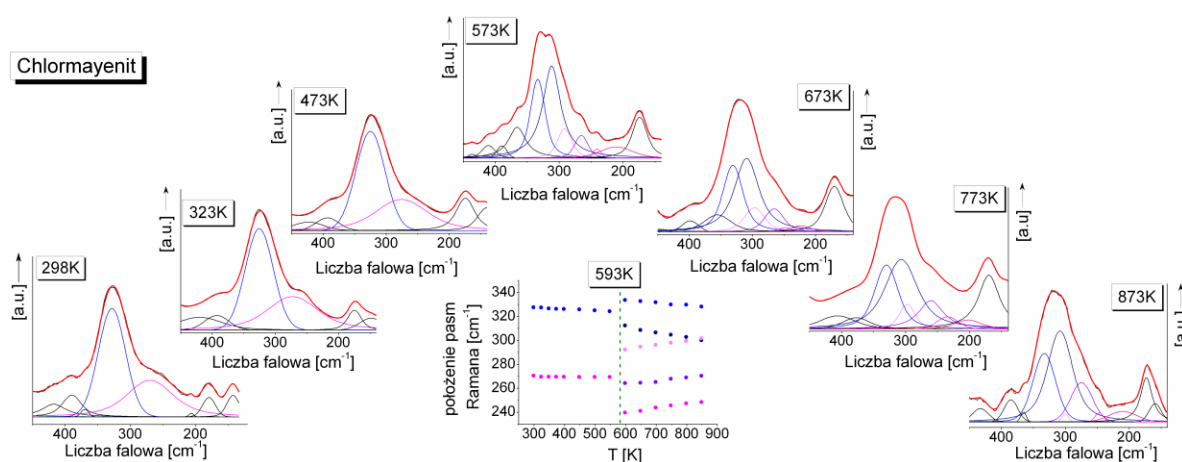
Hydratacja badanych minerałów prowadzi do zmiany koordynowania niektórych atomów glinu, co przejawia się w obecności na widmach dwóch pasm: 627 cm⁻¹ odpowiadającego koordynacji oktaedrycznej i 515 cm⁻¹, związanego z koordynacją tetraedryczną. Możemy zatem przypuszczać, że ogrzewanie minerałów powinno prowadzić do przeciwnego zachowania intensywności tych pasm w miarę wzrostu temperatury. W celu obserwacji tego procesu, zakres widma Ramana w regionie 650-450 cm⁻¹ poddano podobnej analizie, jak przeprowadzonej dla pasm w obszarze charakterystycznym dla drgań grup hydroksylowych. Całkowania widm dokonano w dwóch przedziałach liczb falowych: (1) 637-612 cm⁻¹ oraz (2) 535-502 cm⁻¹ (Rys. 6.27.).



Rys. 6.27. Temperaturowe zmiany widm Ramana obserwowane dla kryształu chlormayenitu w zakresie drgań charakterystycznych dla $[\text{AlO}_6]$ i $[\text{AlO}_4]$ oraz widma w regionie 650-450 cm^{-1} dla różnych temperatur wraz ze zmianami intensywności integralnych pasm z przedziałów 637-612 cm^{-1} i 535-502 cm^{-1} .

Wzrost wartości I_a obserwowany przy wzroście temperatury do 355 K w zakresie (1) widma, przy braku widocznych zmian wartości I_a w regionie (2) może wskazywać na wydłużanie się wiązań Al-O w obrębie podjednostki $[\text{AlO}_6]$ przy zachowaniu stałych odległości w obrębie $[\text{AlO}_4]$. W wyniku procesu dehydratacji obserwuje się spadek wartości I_a w regionie (1) i wzrost w zakresie (2) widma. Zachowanie takie związane jest ze zmianą koordynowania Al^{3+} z oktaedrycznej na tetraedryczną (6→4) (Rys. 6.27.). Wartości intensywności integralnej pasma 627 cm^{-1} są przy tym bliskie zeru, a zatem wskazują na całkowity zanik podjednostek $[\text{AlO}_6]$. Co istotne rezultaty te są w dobrej zgodności z wcześniejszymi wnioskami wyprowadzonymi na podstawie analizy rentgenograficznej wygrzewanych kryształów chlormayenitu oraz wynikami analizy widm oscylacyjnych dotyczących badań grup hydroksylowych.

Zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem wzrostu temperatury wpływają również na rozdzielenie pozycji wapnia na Ca1 oraz Ca2, czego efektem jest pojawienie się lokalnej dystorsji w obrębie oktaedrów wapniowych. Zmiany te są łatwe do zaobserwowania w postaci pojawienia się dodatkowych pasm na widmach rozproszenia Ramana w zakresie 450-120 cm^{-1} powyżej 598 K (Rys. 6.28.).



Rys. 6.28. Temperaturowe zmiany położenia pasm w przypadku kryształu chlormayenitu związane z drganiami grupy $[CaO_6]$ oraz widma w zakresie $450-120\text{ cm}^{-1}$. Przed procesem dehydratacji obserwuje się dwa pasma (327 i 270 cm^{-1}), a powyżej temperatury 593 K pięć pasm (332 , 312 , 292 , 264 i 239 cm^{-1}).

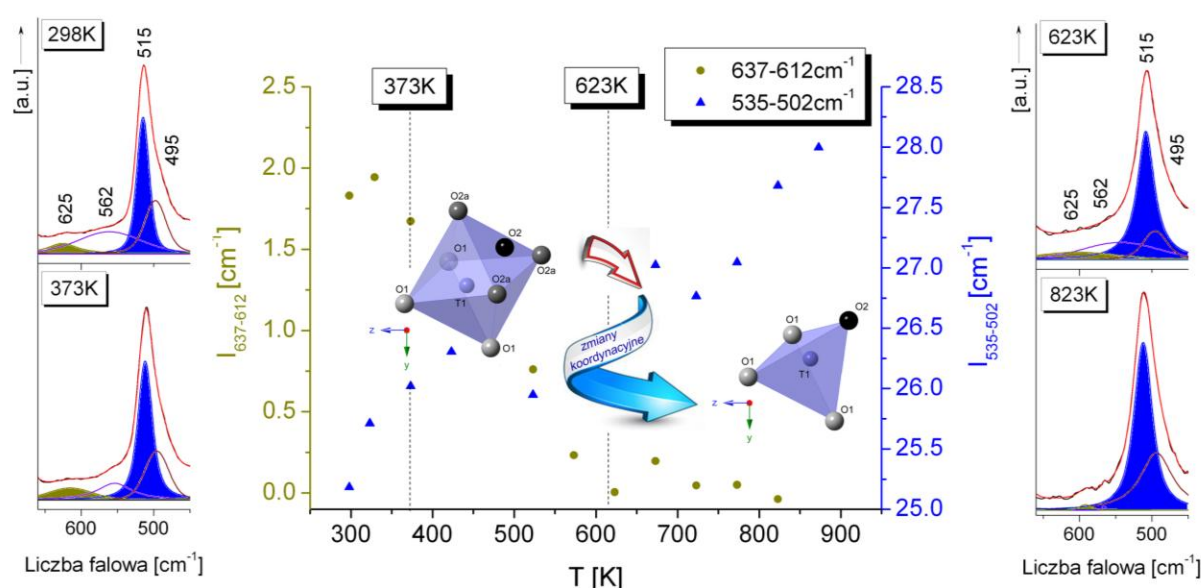
Wyniki udokładnienia struktury chlormayenitu wygrzanego w 773 K pokazują, że odległości międzyatomowe Ca1-O są do siebie zbliżone (Tabela 6.15.), podczas gdy w przypadku odległości Ca2-O obserwuje się wydłużenie jednego wiązania ($\sim 2.84\text{ Å}$) przy jednoczesnym zachowaniu stałości dwóch pozostałych ($\sim 2.37\text{ Å}$) (Tabela 6.15.). Przekłada się to na siłę wiązania i tym samym na położenia pasm na widmie eksperymentalnym [59]. I tak w przypadku odległości $d_{Ca-O} \approx 2.84\text{ Å}$ należy spodziewać się słabych oddziaływań pomiędzy Ca-O, czego efektem jest występowanie pasma położonego na widmie przy niższych częstościach niż pasma odpowiadające $d_{Ca-O} \approx 2.37\text{ Å}$. W efekcie pasma leżące przy 264 i 239 cm^{-1} pochodzą od drgań w obrębie podjednostki $[Ca_2O_6]$, podczas gdy pasma przy 332 , 312 , 292 cm^{-1} będą związane z drganiami deformacyjnymi O-Ca-O w obrębie $[Ca_1O_6]$. Warto także podkreślić, że pasmom zlokalizowanym przy 264 , 239 , 199 cm^{-1} można przypisać drgania translacyjne w obrębie Ca-Cl-Ca oraz Cl-Ca-Cl [75, 77]. Niektórzy autorzy sugerują także, że pasmu przy 312 cm^{-1} można przypisywać drgania w obrębie grupy Ca-OH [66].

Analiza pasm związanych z drganiami atomów tworzących pustkę strukturalną dla chlorkyuyenitu oraz fluorkyuyenitu

W przypadku chlorkyuyenitu proces hydratacji prowadzi do pojawienia się, podobnie jak w przypadku chlormayenitu, pasm związanych ze zmianą koordynowania niektórych atomów glinu. Dlatego też analizę pasm w regionie $650-450\text{ cm}^{-1}$ przeprowadzono podobnie jak dla chlormayenitu. Zakres ten podzielono na dwa

przedziały: (1) $637\text{--}612\text{ cm}^{-1}$ i (2) $535\text{--}502\text{ cm}^{-1}$, dla których obliczono intensywności integralne (Rys. 6.29.). Co ciekawe charakter zmian obserwowany w przypadku pasm w zakresach (1) i (2) jest niemal identyczny z obserwowanym dla chlormayenitu. Wartości I_a potwierdzają obecność niewielkiej liczby oktaedrów glinowych w strukturze chlorkyuygenitu. Proces całkowitej dehydratacji, a tym samym zmian koordynowania podjednostek $[\text{AlO}_6] \rightarrow [\text{AlO}_4]$ zachodzi w temperaturze około 598 K, co zgodne jest z rezultatami uzyskanymi w pomiarach rentgenograficznych oraz ramanowskich wykonanych dla chlormayenitu.

Widma rozproszenia Ramana fluorkyuygenitu nie wykazują obecności pasm w zakresie (1), co wskazuje na brak podjednostek $[\text{AlO}_6]$ w strukturze tego minerału.

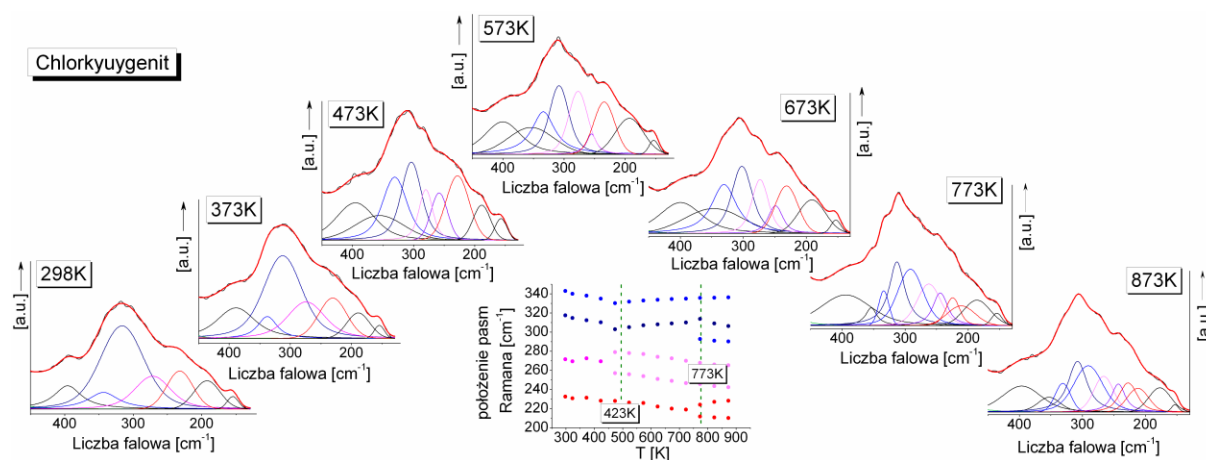


Rys. 6.29. Temperaturowe zmiany intensywności pasm kryształu chlorkyuygenitu w zakresie drgań w obrębie $[\text{AlO}_6]$ i $[\text{AlO}_4]$ oraz widma w regionie $650\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. Intensywności integralne wyznaczono dla pasm w zakresach liczb falowych $637\text{--}612\text{ cm}^{-1}$ oraz $535\text{--}502\text{ cm}^{-1}$.

Ze względu na brak danych rentgenograficznych dla kryształów chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu wygrzewanych w wysokich temperaturach, analizę widm rozproszenia Ramana dla tych minerałów oparto na wcześniejszych wynikach uzyskanych dla chlormayenitu.

W przypadku chlorkyuygenitu badania rentgenograficzne wykonane dla kryształu w warunkach normalnych wskazały na obecność tylko jednej pozycji wapnia. Zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem wzrostu temperatury podobnie jak w przypadku chlormayenitu, prowadzą do rozdzielania pozycji wapnia na Ca1 oraz Ca2. Widoczne jest to już w temperaturze bliskiej 423 K i objawia się poprzez pojawienie się dodatkowego

pasma obserwowanego na widmie ramanowskim (Rys. 6.30.), a wynika ze stopniowego wzrostu liczby grup OH w $P1_{\text{Chlorkuyugenit}}$. Innym wyjaśnieniem tego zjawiska może być proces dehydratacji związany z przemieszczaniem się grup OH do centrum pustki strukturalnej przy jednoczesnej zmianie koordynowania glinu ($6 \rightarrow 4$), jak to miało miejsce w przypadku chlormayenitu. Co więcej, proces dehydroksylacji związany z usunięciem wody molekularnej ze struktury minerału w pobliżu temperatury 773 K prowadzi do pojawienia się dodatkowych pasm na widmach rozproszenia Ramana w zakresie $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. Może to świadczyć o rozdzieleniu pozycji wapnia, prowadząc do trzech różnych pozycji Ca1, Ca2 i Ca3, przy czym pozycja Ca2 i Ca3 będą od siebie oddalone prawdopodobnie tylko nieznacznie (Rys. 6.30).

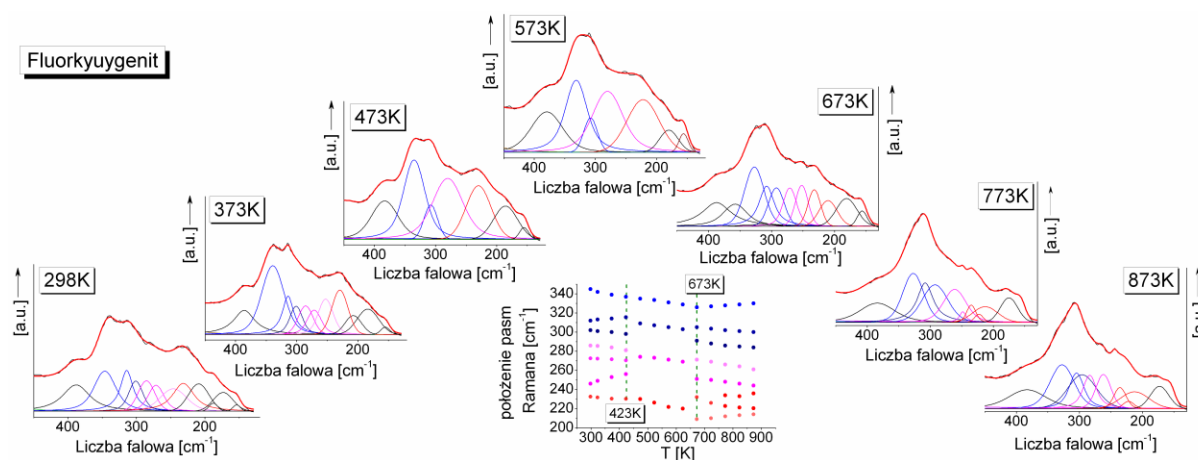


Rys. 6.30. Temperaturowe zmiany położenia pasm w przypadku kryształu chlormayenitu związane z drganiami grupy $[\text{CaO}_6]$ oraz widma w zakresie $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. Przed procesem dehydratacji obserwuje się cztery pasma ($343, 317, 271, 232\text{ cm}^{-1}$), a powyżej temperatury 593 K osiem pasm ($351, 335, 308, 290, 265, 242, 227$ i 210 cm^{-1}).

Podobnie jak w przypadku kryształu chlormayenitu, pasma obserwowane przy $351, 332, 303, 279, 257$ i 227 cm^{-1} będą pochodziły od drgań w obrębie podjednostek $[\text{Ca}_1\text{O}_6]$ oraz $[\text{Ca}_2\text{O}_6]$. Po całkowitym usunięciu wody molekularnej ze struktury minerału obserwuje się nadal pasma związane z drganiami w obrębie $[\text{Ca}_1\text{O}_6]$, ale są one nieco przesunięte do pozycji $352, 335, 308\text{ cm}^{-1}$. Sąsiednie pasma o maksimach położonych przy $290, 265, 242\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami O-Ca-O w obrębie $[\text{Ca}_2\text{O}_6]$, podczas gdy pozostałe pasma przy $227, 210\text{ cm}^{-1}$ mogą pochodzić od drgań w $[\text{Ca}_3\text{O}_6]$. Podobnie jak w przypadku analizy chlormayenitu pasmom tym można przypisać drgania sieciowe związane z drganiami Ca-Cl-Ca, Cl-Ca-Cl [75, 77] lub Ca-OH [66].

Badania rentgenograficzne wykonane dla fluorkuyugenitu w warunkach normalnych sugerują występowanie atomów wapnia w dwóch różnych pozycjach. Analiza

intensywności integralnych pokazała z kolei, że temperatura bliska 423 K prowadzi do zmniejszenia liczby pasm obserwowanych w regionie $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 6.31.), co może świadczyć o porządkowaniu się struktury krystalicznej minerału. Ponadto proces dehydroksylacji uwidaczniający się w pobliżu temperatury 673 K skutkuje pojawieniem się pasm w podobnych położeniach, jak w przypadku minerału niegrzanego. Może to świadczyć o ponownym rozdzieleniu pozycji wapnia na Ca1, Ca2. Efekty ewolucji pasm z zakresu liczb falowych $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ wynikające ze zmian strukturalnych w kryształach fluorkyuygenitu, a będące efektem wzrostu temperatury, przedstawiono zaprezentowano na Rys. 6.31.



Rys. 6.31. Temperaturowe zmiany położenia pasm w przypadku kryształu chlormayenitu związane z drganiami grupy $[\text{CaO}_6]$ oraz widma w zakresie $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. Przed procesem dehydratacji obserwuje się osiem pasm ($343, 313, 301, 286, 272, 246, 231, 208\text{ cm}^{-1}$) oraz po procesie dehydratacji oraz dehydroksylacji obserwuje się dziewięć pasm ($333, 327, 304, 284, 261, 244, 236, 221, 212\text{ cm}^{-1}$).

Podobnie jak w przypadku kryształów chlormayenitu i chlorkyuygenitu, pasma charakterystyczne dla fluorkyuygenitu związane z drganiami w obrębie podjednostki $[\text{Ca}_1\text{O}_6]$ zlokalizowane są w zakresie $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. Zmiany w tym obszarze widma wyraźnie ujawniają wpływ procesu dehydratacji na strukturę tych podjednostek. W ten sposób najsilniejsze pasma obserwowane powyżej temperatury 673 K zlokalizowane są na widmie Ramana przy $333, 327, 304, 284, 261, 244\text{ cm}^{-1}$. Niżej położone pasma o maksimach przy $236, 221, 212\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami deformacyjnymi O-Ca-O w przypadku grupy $[\text{Ca}_2\text{O}_6]$. Podobnie jak w przypadku poprzednio omawianych minerałów, pasmom tym można także przypisać drgania sieciowe w obrębie Ca-Cl-Ca oraz Cl-Ca-Cl [75, 77] lub Ca-OH [66].

6.5. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych trzech minerałów z grupy mayenitu, które zostały znalezione po raz pierwszy w skałach wapniowych w trzech różnych regionach świata: góry Eifel w Niemczech (chlormayenit), okolice szczytu Kyuygn-Kaya w regionie Północnego Kaukazu w Rosji (chlorkyuygenit) oraz pustyni Negev w Izraelu (fluorkyuygenit).

W pierwszej kolejności skupiono się na przedstawieniu ich własności fizycznych, a następnie na szczegółowej charakterystyce własności fizykochemicznych (optycznych i strukturalnych). Na podstawie analiz danych doświadczalnych wykazano, że dwa z tych minerałów powinny otrzymać nowe nazwy: „chlormayenit” i „fluormayenit” (w zależności od jonu obsadzającego centrum pustki strukturalnej), podczas gdy obowiązująca dotychczas nazwa „mayenit” powinna obejmować tylko minerały syntetyczne. Poczynione obserwacje przyczyniły się również do opracowania nowej klasyfikacji minerałów opartych na strukturze mayenitu.

Badania rentgenograficzne pokazały, że struktura krystaliczna każdego z badanych minerałów zdominowana jest przez obecność typowych podjednostek strukturalnych (tetraedry glinowe), które wspólnie z jonami wapnia tworzą charakterystyczne pustki strukturalne o średnicy bliskiej 5.0 Å. Taka struktura sprawia, że pomimo stosunkowo nieskomplikowanej budowy wewnętrznej, minerały z grupy mayenitu wykazują bardzo wiele nietypowych własności, które mogą uczynić je interesującymi materiałami o szerokich zastosowaniach aplikacyjnych. Najbardziej interesującymi wydają się własności sorpcyjne wynikające z dużej zawartości wody w ich strukturze krystalicznej.

Szczegółowe badania strukturalne chlormayenitu oraz jego dwóch odmian: chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu umożliwiły wskazanie nowych, dotychczas nierozpoznanych, możliwości inkorporacji grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody do struktury krystalicznej tych minerałów. Pokazano mianowicie, że proces hydratacji w przypadku chlormayenitu zachodzi wg schematu $(\text{O}^{2-} + \text{Cl}) \rightarrow 3(\text{OH})^-$, z jednoczesną zmianą koordynowania niektórych jonów glinu (tetraedr \rightarrow oktaedr). Zaproponowany nowy mechanizm hydratacji uzupełnia wcześniej opisane w literaturze, znacząco przy tym zwiększając możliwości akumulacji wody przez badane minerały.

Badania widm rozproszone Ramana uzupełniły wyniki badań dyfrakcyjnych i pokazały, że struktura krystaliczna chlormayenitu, oprócz silnie związanych ze strukturą grup hydroksylowych, zawiera także niewielką ilość grup OH słabo związanych.

Co więcej, grupy te występują w innym typie pustek strukturalnych, aniżeli te powstałe w wyniku procesu hydratacji. Połączenie badań strukturalnych oraz spektroskopowych pokazało, że w strukturze chlormayenitu obecne są cztery różne typy pustek strukturalnych (pustki nieobsadzone, obsadzone jonami chloru oraz grupami OH, nietypowe pustki powstałe w wyniku procesu hydratacji zawierające grupy OH oraz pojedyncze oktaedry glinowe). Tak duża różnorodność rodzajów pustek oraz łatwość podstawień izomorficznych ($\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$) przyczyniają się do bardzo dużych możliwości sorpcyjnych minerałów o krystalicznej strukturze mayenitu.

W przypadku dwóch pozostałych odmian mayenitu zasugerowano zupełnie inny mechanizm inkorporacji cząsteczek wody. W odróżnieniu od chlormayenitu mechanizm ten nie powoduje zmian strukturalnych prowadzących do zmiany koordynowania glinu. Pokazano, że inkorporacja cząsteczek wody przebiega przez podstawienia izomorficzne $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}$ (lub $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}$), co oznacza, że centrum jednej pustki strukturalnej będzie obsadzone zarówno przez jony chloru (lub fluoru) oraz cząsteczki wody. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku chlormayenitu, obie odmiany kyuygenitów cechują się bardzo dużymi zdolnościami sorpcyjnymi. Należy przy tym podkreślić istotny wpływ rodzaju jonu podstawnika (Cl^- lub F^-) na uporządkowanie całej struktury krystalicznej minerału. Wykonane badania rentgenograficzne pokazały bowiem, że im mniejszy promień jonowy atomu tym niższe staje się lokalne uporządkowanie struktury krystalicznej. Wynik ten potwierdzono także dla fluorkyuygenitu, w której obecność jonów fluoru w centrum pustki strukturalnej wpływa na rozdzielenie pozycji wapnia na Ca1 oraz Ca2. Mechanizm ten został zaobserwowany zarówno metodami rentgenowskimi, jak i przy pomocy spektroskopii ramanowskiej.

W przypadku chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu proces hydroksylacji spowodował, że protony cząsteczki wody utworzyły „nienaturalne” wiązania wodorowe, które są stabilne tylko w wąskim zakresie temperatur. Ułożenie protonów względem siebie w obrębie cząsteczki wody znajduje odzwierciedlenie w dużej szerokości połówkowej pasm na widmach rozproszenia Ramana i w podczerwieni. Wynika to najprawdopodobniej z możliwości przemieszczania się protonów pomiędzy różnymi pozycjami w obrębie pustki strukturalnej.

Badania ramanowskie pokazały także, że strukturę chlorkyuygenitu tworzy pięć pustek strukturalnych (z chlorem, chlorem i cząsteczkami wody, grupami OH w pozycji centralnej w pustce tworzonej przez $8x [\text{AlO}_4]$ oraz $1x [\text{AlO}_6] + 7x [\text{AlO}_4]$ oraz grupami OH w pozycji niecentralnej), podczas gdy strukturę fluorkyuygenitu tworzą cztery pustki

(z fluorem, fluorem i cząsteczkami wody, grupami OH w pozycji centralnej oraz pustka nieobsadzona).

W celu sprawdzenia stabilności termicznej badanych minerałów wykonano dla każdego z nich eksperymenty temperaturowe. Badania rentgenograficzne oraz ramanowskie wykonane dla chlormayenitu potwierdziły dużą stabilność termiczną tej odmiany. Powyżej 355 K dochodzi do procesu częściowej dehydratacji związanej z przemieszczaniem się grup OH w kierunku centrum pustki strukturalnej. W temperaturze bliskiej 598 K obserwuje się z kolei zmianę koordynowania wszystkich atomów glinu (oktaedr \rightarrow tetraedr), przy jednoczesnym rozdzieleniu pozycji wapnia na Ca1 oraz Ca2. W przypadku chlorkyuygenitu do zapoczątkowania procesu dehydratacji dochodzi w temperaturze bliskiej 598 K, a w 823 K następuje całkowita dehydroksylacja (tak jak dla chlorkyuygenitu).

Zbliżony przebieg procesów inicjowanych wzrostem temperatury, zaobserwowano dla kryształów fluorkyuygenitu, jednakże całkowita dehydroksylacja minerału zachodzi w temperaturze blisko 100 K niższej, aniżeli dla chlorkyuygenitu. Proces deprotonacji w przypadku fluorowej odmiany kyuygenitu prowadzi do porządkowania struktury krystalicznej minerału, podczas gdy proces dehydroksylacji powoduje ponowne rozdzielenie pozycji wapnia (o świadczą o tym podobne położenia pasm związanych z drganiami deformacyjnymi O-Ca-O, jak obserwowane dla minerału niegrzanego).

Analiza danych rentgenograficznych i spektroskopowych sugerują także, że procesy dehydratacji oraz dehydroksylacji nie wpływają na liczbę grup hydroksylowych obserwowanych w typowych pustkach strukturalnych badanych minerałów.

6.6. Literatura

- [1] Hentschel G., „*Mayenit, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue minerale in den kalksteineinschlüssen der lava des Ettringer Bellerberges*“, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1964, 22-29, 1964,
- [2] Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Plaksin S. V., Vovkotrub E. G., Bulanin K. M., Kochedykov V. A., Ordinartsev D. P., Gyrdasova O. I., Molchanova N. G., „*Synthesis of dense ceramics of single-phase Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)O*“, Russian Journal of Applied Chemistry, 84, 6, 2011,
- [3] Rahaman M. N., „*Ceramic processing*“. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2006,
- [4] Cheetham A. K., Mellot C. F., „*In situ studies of the sol-gel synthesis of materials*“, Chemistry of Materials, 9, 2269-2279, 1997,

- [5] Büssem W., Eitel A., „*Die struktur des pentacalciumtrialuminats*“, Zeitschrift für Kristallographie, 95, 175-188, 1936,
- [6] Sakakura T., Tanaka K., Takenaka Y., Matsuishi S., Hosono H., Kishimoto S., „*Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* “, Acta Crystallographica, 67, 193-204, 2011,
- [7] Hosono H., „*Functioning of traditional ceramics $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizing built-in nano-porous structure*“, Sci Science and Technology of Advanced Materials, 5, 409-416, 2004,
- [8] Matsuishi S., Toda Y., Miyakawa M., Hayashi K., Kamiya K., Hirano M., Tanaka I., Hosono H., „*High-density electron anions in a nano-porous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$* “, Science, 301, 626-629, 2003,
- [9] Lacerda M., Irvine J. T. S., Glasser F. P., West A. R., „*High oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* “, Nature, 332, 525, 1988,
- [10] Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M., Hosono H., „*Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor*“, Nature, 419, 462-465, 2002,
- [11] Sushko P. V., Shluger A. L., Hayashi K., Hirano M., Hosono H., „*Electron localization and a confined electron gas in nano-porous inorganic electrides*“, Physical Review Letters, 91, 126-401, 2003,
- [12] Sushko P. V., Shluger A. L., Hayashi K., Hirano M., Hosono H., „*Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nano-porous complex oxide $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* “, Physical Review B, 73, 045-120, 2006,
- [13] Sushko P. V., Shluger A. L., Hirano M., Hosono H., „*From insulator to electride: A theoretical model of nano-porous oxide $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* “, Journal of the American Chemical Society, 129, 942-951, 2007,
- [14] Matsuishi S., Kim S. W., Kamiya T., Hirano M., Hosono H., „*Localized and delocalized electrons in room-temperature stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{e}^-)_{2x}$: Analysis of optical reflectance spectra*“, Journal of Physical Chemistry C, 112, 4753-4760, 2008,
- [15] Medvedeva J. E., Freeman A. J., Bertoni M. I., Mason T. O., „*Electronic structure and light-induced conductivity of a transparent refractory oxide*“, Physical Review Letters, 93, 016-408, 2004,
- [16] Medvedeva J. E., Freeman A. J., „*Electronic structure and light-induced conductivity of a transparent refractory oxide*“, Applied Physics Letters, 85, 955-957, 2004,
- [17] Li Z., Yang J., Hou J. G., Zhu Q., „*Is Mayenite without clathrated oxygen an inorganic Electride?*“, Angewandte Chemie Intitute, 43, 6479-6482, 2004,
- [18] Palacios L., Cabeza A., Bruque S., Garcia-Granda S., Aranda M. A. G., „*Structure and electrons in mayenite electrides*“, Inorganic Chemistry, 47, 2661-2667, 2008,
- [19] Jeevaratnam J., Glasser F. P., Glasser L. S. D., „*Anion substitution and structure of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* “, Journal of the American Ceramic Society, 47, 105-106, 1964,

- [20] Ruszak M., Witkowski S., Sojka Z., „*EPR and Raman investigations into anionic redox chemistry of nano-porous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ interacting with O_2 , H_2 and N_2O* ”, Research on Chemical Intermediates, 33, 689-703, 2007,
- [21] Hayashi K., Ueda N., Hirano M., Hosono H., „*EPR and Raman investigations into anionic redox chemistry of nanoporous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ interacting with O_2 , H_2 and N_2O* ”, Solid State Ionics 173, 89, 2004,
- [22] Hosono H., Hayashi K., Kajihara K., Sushko P. V., Shluger, A. L., „*Oxygen ion conduction in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}^{2-}$ conduction mechanism and possibility of O^- fast conduction*”, Solid State Ionics, 180, 550-555, 2009,
- [23] Hayashi K., Hirano M., Matsuishi S., Hosono H., „*Microporous crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ encaging abundant O_2 radicals*”, Journal of the American Ceramic Society, 124, 738-739, 2002,
- [24] Imlach J. A., Glasser L. S. D., Glasser P. F., „*Excess oxygen and the stability of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* ”, Cement Concrete Research, 1, 57-61, 1971,
- [25] Zhmoidin G. I., Chatterjee A. K., „*Conditions and mechanism of interconvertibility of compounds $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$* ”, Cement and Concrete Research, 14, 386-396, 1984,
- [26] Hayashi K., Sushko P. V., Hashimoto Y., Shluger A. L., Hosono H., „*Hydride ions in oxide hosts hidden by hydroxide ions*”, Nature Communications, 5, 3515, 2014,
- [27] Posch W., Presslinger H., Mayr M., Klepp K., Hiebler H., „*Sulphur bonding in solidified ladle slags*”, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004,
- [28] Synthetic Minerals: Potential Materials from Ontario Resources, By: F. J. Brodmann and Company in association with Alsobrook and Company Inc. and ORTECH International 1991, the Ontario Ministry of Northern Development and Mines,
- [29] Iwata T., Masahide M., Fukuda K., „*Crystal structure of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ and luminescence properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$* ”, Journal of Solid State Chemistry, 181, 51-55, 2008,
- [30] Li C., Hirabayashi D., Suzuki K., „*A crucial role of O^{2-} and O_2^{2-} on mayenite structure for biomass tar steam reforming over $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* ”, Applied Catalysis B: Environmental, 88, 351-360, 2009,
- [31] Schröpfer L., Bartl H., „*Oriented decomposition and reconstruction of hydrogarnet, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$* ”, European Journal of Mineralogy, 5, 1133-1144, 1993,
- [32] Galuskin E. V., Kusz J., Armbruster T., Bailau R., Galuskina I. O., Ternes B., Mysrashko M., „*A reinvestigation of mayenite from the type locality, the Ettringer Bellerberg volcano near Mayen, Eifel district, Germany*”, Mineralogical Magazine, 76, 3, 707- 716, 2012,
- [33] Nurse W., „*Phase equilibria and constitution of portland cement clinkier*”, Fourth International Symposium of the Chemistry of Cement, 39, 1960,
- [34] Roy D. M., Roy R., Fourth International Symposium of the Chemistry of Cement, 307, 1960,

- [35] Schmidt A., Lerch M., Eufinger J. P., Janek J., Mazharul I. T., Islam M., Bredow T., Dolle R., Wiemhöfer H. D., Boysen H., Hölzel M., „*Chlorine ion mobility in Cl-mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$): An investigation combining high-temperature neutron powder diffraction, impedance spectroscopy and quantum-chemical calculations*”, Solid State Ionics, 254, 48-58, 2004,
- [36] Galuskin E. V., Gfeller F., Armbruster T., Galuskina I. O., Vapnik Y., Murashko M., Dzierżanowski P., „*Fluormayenite, IMA 2013-019. CNMNC Newsletter 16, 2013, 2705*”, Mineralogical Magazine, 77, 2695-2709, 2013,
- [37] Boysen H., Kaiser-Bischoff I., Lerch M., Berendts S., Börger A., Trots D. M., Hoelze M., Senyshyn A., „*Structures and properties of variously doped mayenite investigated by neutron and synchrotron powder diffraction*”, Zeitschrift für Kristallographie, Supplement, 30, 323-328, 2009,
- [38] Palacios L., De La Torre A.G., Bruque S., Garcia-Munoz, J. L., Garcia-Granda S., Sheptyakov D., Aranda M. A. G., „*Crystal structures and in-situ formation study of mayenite electrides*”, Inorganic Chemistry, 46, 4167-4176, 2007,
- [39] Sakakura T., Tanaka K., Takenaka Y., Matsuishi S., Hosono H., Kishimoto S., „*Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* ”, Acta Crystallographica, 67, 193-204, 2011,
- [40] Ma C., Connolly Jr. H. C., Beckett J. R., Tschauner O., Rossman G. R., Kampf A. R., Zega T. J., Sweeney Smith S. A., Schrader D. L., „*Brearleyite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$, a new alteration mineral from the NWA 1934 meteorite*”, American Mineralogist, 96, 1199-1206, 2011,
- [41] Park C. K., „*Characteristic and hydration of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_7 \cdot (\text{CaF}_2)$ ($x = 0 \sim 1.5$) minerals*”, Cement and Concrete Research, 28, 1357-1362, 1998,
- [42] Strandbakke R., Kongshaug C., Haugrud R., Norby T., „*High-temperature hydration and conductivity of mayenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* ”, Journal of Physical Chemistry, 113, 8938-8944. 2009,
- [43] Bartl H. and Scheller T., „*Zur Struktur des $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* ”, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1970, 547-552, 1970,
- [44] Williams P. P., „*Refinement of structure of $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$* ”, Acta Crystallographica, 29, 1550-1551, 1973,
- [45] Qijun Y., Sugita S., Xiuju F., Jinxiao M., „*On the preparation of single crystal of $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ and the confirmation of its structure*”, Cement and Concrete Research, 27, 1439-1449, 1997,
- [46] Gross S., „*The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel*”, Geological Survey Israel Bulletin, 70, 10-11, 1977,
- [47] Galuskin E. V., Galuskina I. O., Kusz J., Armbruster T., Bailau R., Dulski M., Gazeev, V. M., Pertsev N. N., Zadov A. E., Dzierżanowski P., „*Kyuygenite, IMA 2012-046. CNMNC Newsletter 15, 2013, 2*”; Mineralogical Magazine, 77, 1-12, 2013,

- [48] Galuskin E. V., Gfeller F., Armbruster T., Sharygin V. V., Galuskina I. O., Krivovichev S. V., Vapnik Y., Murashko M., Dzierżanowski P., Wirth R., „*Fluorkyuygenite, IMA 2013-043. CNMNC Newsletter 17, 2013*”, Mineralogical Magazine, 77, 2997-3005, 2013,
- [44] Tsukimura K., Kanazawa Y., Aoki M., Bunno M., „*Structure of wadalite, $\text{Ca}_6\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_3$* ”, Acta Crystallographica, 49, 205-207, 1993,
- [50] Glasser F. P., „*Comments on wadalite, $\text{Ca}_6\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_3$, and the structures of garnet, mayenite and calcium chlorosilicate*”, Acta Crystallographica, 51, 340, 1995,
- [51] Kanazawa Y., Aoki M., Takeda H., „*Wadalite, rustumite, and spurrite from La Negra mine, Queretaro, Mexico*”, Chishitsu Chosasho Geppo, 48, 413-420, 1997,
- [52] Galuskin E. V., Galuskina I. O., Bailau R., Prusik K., Gazeev V. M., Zadov A. E., Pertsev N. N., Ježak L., Gurbanov A. G., Dubrovinsky L., „*Eltybyuite, $\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$ - the Fe^{3+} analogue of wadalite: a new mineral from the Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria*”, Russia. European Journal of Mineralogy, 25, 221-229, 2013,
- [53] Kelly K. L., Judd D. B., „*Color: Universal language and dictionary of names. National bureau of standards special publication*”, 440, 158, 1976,
- [54] Christensen A. N., „*Neutron powder diffraction profile refinement studies on $\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$ and $\text{CaClO}(\text{D}_{0.88}\text{H}_{0.12})$* ”, Acta Chemica Scandinavica A, 41, 110-112, 1987,
- [55] Sushko P. V., Munoz Ramos D., Shluger A. L., „*Electronic structure and spectroscopic properties of interstitial anions in the nano-porous complex oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$* ”, Physica status solidi (a), 204, 3, 663-669, 2007,
- [56] Fisher R. X., Tillmanns E., „*The equivalent isotropic displacement factor*”, Acta Crystallographica C, 44, 775-776, 1988,
- [57] Brown I. D., Altermatt D., „*Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database*”, Acta Crystallographica, 41, 244-247, 1985,
- [58] Povarennykh A. S., „*The use of infrared spectra for the determination of minerals*”, American Mineralogist, 63, 956-959, 1978,
- [59] Brawer S. A., White W. B., „*Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. II. Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 23, 261-278, 1977,
- [60] Mysen B. O., Virgo D., Scarfe C. M., „*Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts: A Raman spectroscopic study at 1 atmosphere and at high pressure*”, American Mineralogist, 65, 690-711, 1980d,
- [61] Mysen B. O., Virgo D., Kushiro I., „*The structural role of aluminum in silicate melts - a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere*”, American Mineralogist, 66, 678-701, 1998,
- [62] Marinković Stanojević Z. V., Romčević N., Stojanović B., „*Spectroscopic study of spinel ZnCr_2O_4 obtained from mechanically activated $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ mixtures*”, Journal of the European Ceramic Society, 27, 903-907, 2007,

- [63] Julien C. M., Gendron F., Amdouni A., Massot M., „*Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries. VI: Ordered spinels*”, Materials Science and Engineering: B, 19, 130, 41-48, 2006,
- [64] Libowitzky E., „*Correlation of OH stretching frequencies and OH...O hydrogen bond lengths in minerals*”, Monatshefte für Chemie, 130 1047, 1999,
- [65] Sun J., Chong-fu Song C., Ninga S., Lina S., Lia Q., „*Preparation and characterization of storage and emission functional material of chlorine anion: $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot (Cl)_{3.80}(O^{2-})_{0.10}$* ”, Chinese Journal of Chemical Physics, 22, 417-422, 2009,
- [66] Satish C., Myeni B., Traina S. J., Waychunas G. A., Logan T. J., „*Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite*”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 21/22, 3499-3514, 1998,
- [67] Frost R., Ruan H., Klopogge T., „*Comparison of the Raman spectra of Bayerite, Boehmite, Diaspore and Gibbsite*”, Journal of Raman Spectroscopy 32, 9, 745-750, 2001,
- [68] Yamaguchi O., Narai A., Shimizu, K., „*New Compound in the System SrO-Al₂O₃*”, Journal of the American Ceramic Society, 69, 36-37, 1986,
- [69] Farmer V. C., „*The layer silicates: In Infrared Spectra of Minerals*” In Farmer V. C. (eds.) Mineralogical Society, London, 331-363, 1974,
- [70] Serna C. J., García-Ramos J. V., Peña M. J., „*Vibrational study of dawsonite type compounds $MA(OH)_2CO_3$ ($M = Na, K, NH_4$)*”, Spectrochimica Acta A, 41, 697-702, 1985,
- [71] de Faria D. L. A., Venancio Silva S., de Oliveira M. T., „*Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*”, Journal of Raman Spectroscopy 28, 873-878, 1997,
- [72] Frost R., Ruan H., Klopogge T., „*Comparison of the Raman spectra of Bayerite, Boehmite, Diaspore and Gibbsite*”. Journal of Raman Spectroscopy, 32, 9, 745-750, 2001,
- [73] Huneke J. T., Cramer R. E., Alvarez R., El-Swaify S. A., „*The identification of gibbsite and bayerite by laser Raman spectroscopy*”, Soil Science Society of America Journal, 44, 130-134, 1980,
- [74] Cooney R. P., Roogers K. A., Gregory M. R., „*Laser Raman spectrum of bayerite from Raoul Island, Kermadec Group, South Pacific*”, Vulkanologiya i Seismologiya, 5, 97-99, 1989 (in Russian),
- [75] Dulski M., Bulou A., Marzec K. M., Galuskin E. V., Wrzalik R., „*Structural characterization of rondorfite, calcium silica chlorine mineral containing magnesium in tetrahedral position $[MgO_4]^{6-}$, with the aid of the vibrational spectroscopy and fluorescence*”, Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 15, 101, 382-8, 2013,
- [76] Kajihara K., Matsuishi S., Hayashi K., Hirano M., Hosono H., „*Vibrational dynamics and oxygen diffusion in a nano-porous oxide ion conductor $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ Studied by ^{18}O labeling and micro-Raman spectroscopy*”, The Journal of Physical Chemistry C, 111, 14855-14861, 2007,

- [77] Frost R. L., Martens W. N., Williams P. A., „*Raman spectroscopy of the minerals boleïte, cumengeite, diaboleite and phosgenite – implications for the analysis of cosmetics of antiquity*”, Mineralogical Magazine, 61, 1, 103-111, 2003,
- [78] Drits V. A., Derkowski A., McCarty D. K., „*New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite*”, American Mineralogist, 96, 153-171, 2011a,
- [79] Drits V. A., Derkowski A., McCarty D. K., „*Kinetics of thermal transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite*”, American Mineralogist, 96, 1054-1069, 2011b,
- [80] Drits V. A., Derkowski A., McCarty D. K., „*Kinetics of partial dehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals*”, American Mineralogist, 97, 930-950, 2012,
- [81] Derkowski A., Drits V. A., McCarty D. K., „*Rehydration in a dehydrated-dehydroxylated smectite in environment of low water vapor content*”, American Mineralogist, 97, 110-127, 2012b,

Spis rysunków

Rys. 1.1. Mapa geologiczna pola wulkanicznego wschodniego regionu Eifel. Wstawiony rysunek pokazuje lokalizację regionu w odniesieniu do całej prowincji wulkanicznej Europy środkowej: V - Vogelsberg; UH - Urach-Hegau; KS - Kaiserstuhl.	14
Rys. 1.2. Schematyczny przekrój płaskowyżu Górnego Chegemu.	17
Rys. 1.3. Mapa geologiczna struktury wulkanicznej Górnego Chegemu.	18
Rys. 1.4. Mapa geologiczna Pustyni Judejskiej i wschodniej części gór Judei wraz z przekrojem poziomym wzdłuż AB. Kompleks skalny Hatrurim: a - Nabi Musa, b - Jabel Harmun, c - Hyrkania, d - Ma'ale Adummim.	21
Rys. 2.1. Komórka elementarna.	36
Rys. 2.2. Trójwymiarowa wizualizacja a) prymitywnie, b) przestrzennie oraz c) płasko centrowanej brawesowskiej komórki elementarnej na przykładzie układu regularnego. Wizualizację przedstawiono przy wykorzystaniu pełnej sieci wewnętrznej kryształu, modelu zawierającego fragmenty każdego atomu znajdującego się w obrębie komórki elementarnej oraz modelu pojedynczej komórki.	36
Rys. 3.1. Sygnały powstające na skutek interakcji próbka-elektron.	42
Rys. 3.2. Schemat powstawania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonymi głównymi typami przejść pomiędzy powłokami elektronowymi: K_{α} , K_{β} oraz L_{α}	43
Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie warunku Bragga dla kryształu. Poprzez ω oznaczono kąt padania monochromatycznej wiązki rentgenowskiej na powierzchnię kryształu, 2θ jest kątem zawartym pomiędzy wiązką padającą oraz ugiętą, podczas gdy d oznacza odległość międzypłaszczyznową badanej rodziny płaszczyzn.	45
Rys. 3.4. Schemat poziomów energetycznych w próbce i spektrometrze. Poprzez ϕ_p oraz ϕ_{sp} oznaczono odpowiednio pracę wyjścia elektronu z próbki oraz ze spektrometru, E_v i E'_v to energie poziomu próżni, E_k i E'_k energie kinetyczne wybitych elektronów, E_B energia wiązania, podczas gdy E_F oznacza energię na poziomie Fermiego.	50
Rys. 3.5. Schemat poziomów energetycznych w cząsteczce uwzględniający elektronowe, oscylacyjne oraz rotacyjne stany cząsteczki.	54
Rys. 3.6. Schemat poziomów energetycznych wg Francka - Condon. Studnie potencjału pokazują przejścia pomiędzy $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 2$ związane z absorpcją oraz $\nu' = 0 \rightarrow \nu = 2$ z fluorescencją. E oznacza elektronowy stan podstawowy, E' elektronowy stan wzbudzony, R_0 odległość między jądrami w stanie podstawowym, podczas gdy R'_0 to odległość między jądrami w stanie wzbudzonym.	57

Rys. 3.7. Schematyczne przedstawienie defektów punktowych pojawiających się w strukturze krystalicznej minerałów.	60
Rys. 3.8. Energia potencjalna oscylatora harmonicznego (zielona krzywa) oraz anharmonicznego (fioletowa krzywa). Poprzez r_e oznaczono odległość pomiędzy atomami w położeniu równowagi, D_e oznacza energię wiązania, podczas gdy D_0 to energia dysocjacji.	62
Rys. 3.9. Schemat przejść energetycznych w rozpraszaniu Ramana. Poprzez E oraz E' oznaczono poziomy elektronowe, podczas gdy ν_i to kolejne poziomy oscylacyjne.	64
Rys. 3.10. Oscylacyjne drgania wewnętrzne oparte na modelu tetraedru $[XO_4]$	68
Rys. 5.1. a) Pełny model struktury krystalicznej rondorfitu, w którym atomy w pozycji T1 (żółty) oraz T2 (zielony) są koordynowane tetraedrycznie. Atomy O1 oznaczono w postaci jasno szarych, O2 czarnych, Cl zielonych oraz Ca brązowych kul. b) Uproszczony model struktury krystalicznej z uwzględnieniem $Mg[SiO_4]_4$ (T1: Si, T2: Mg), w którym atomy wapnia oraz chloru pominięto. .	87
Rys. 5.2. Pustka strukturalna utworzona przez dwa sąsiednie kompleksy pentamerowe ($MgO_4 - 4x [SiO_4]$) obecna w strukturze rondorfitu wraz z zaznaczonymi odległościami T1-O2, T1-O1, T2-O1 oraz kątem T2-O1-T1 (T1: Si, T2: Mg). Pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (111).	88
Rys. 5.3. Rozłożenie atomów wapnia w strukturze rondorfitu w różnym otoczeniu chemicznym z uwzględnieniem odległości międzyatomowych pomiędzy M1-M2 oraz M1-T2 (M: Ca, T1: Si, T2: Mg).	89
Rys. 5.4. a) Układ bipiramidy utworzony przez atom wapnia w M1 obejmujący sześć atomów tlenu oraz sześć atomów chloru oraz b) pseudo 12 koordynacyjny układ stanowiący najbliższe otoczenie wapnia w pozycji M1 (M: Ca).	89
Rys. 5.5. Układ warstwowy w strukturze rondorfitu utworzony przez poliedry $[SiO_4]$. Pionowa linia rozdziela poszczególne warstwy (M: Ca). Model warstw przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (010).	90
Rys. 5.6. Widma odbiciowe w podczerwieni otrzymane dla a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu w zakresie $4000-700\text{ cm}^{-1}$. Zakres $4000-2550\text{ cm}^{-1}$ oraz $1900-1400\text{ cm}^{-1}$ został powiększony w celu zobrazowania obecności w strukturze minerałów grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody.	93
Rys. 5.7. Widma rozproszenia Ramana wykonane na kryształach pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu przy różnych wzbudających liniach lasera.	94
Rys. 5.8. Widma rozproszenia Ramana a) pomarańczowo-brunatnej oraz b) zielonej odmiany rondorfitu w zakresie $1050-120\text{ cm}^{-1}$ uzyskane przy wzbudzeniu linią laserową $\lambda = 488\text{ nm}$. Pasma w zakresie $600-120\text{ cm}^{-1}$ zostały powiększone (10x) w celu pełniejszego zobrazowania pasm obserwowanych w eksperymencie.	95

Rys. 5.9. Widmo przeglądowe XPS otrzymane dla pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu uzyskane przy wzbudzeniu linią AlK_{α} .	98
Rys. 5.10. Widma energetyczne XPS poziomów rdzeniowych atomów Ca 2p, Mg 2s, Si 2p, O 1s, Cl 2p otrzymane dla a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu.	99
Rys. 5.11. Fragment kompleksu magnezowo-krzemianowego obecny w przypadku obsadzenia pozycji T2 przez a) magnez, b) żelazo oraz c) glin. Na modelach przedstawiono realne oraz teoretyczne odległości T2-O1, T1-O1 związane z obecnością jonów Mg^{2+} , Fe^{3+} oraz Al^{3+} (T1: Si, T2: Mg). Modele prezentujące fragment kompleksu pentamerowego przedstawiono w płaszczyźnie (111).	102
Rys. 5.12. Pasma walencyjne uzyskane na podstawie pomiarów XPS dla pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu.	103
Rys. 5.13. Wpływ pola krystalicznego na widma absorpcyjne a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu.	105
Rys. 5.14. Wykres korelacyjny uwzględniający stosunek wagowy O/Cl oraz koncentrację wagową chloru w warstwie powierzchniowej na podstawie pomiarów XPS dla a) pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz b) zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu w funkcji temperatury. Na wykresie dla R_Z temperatura 870 K oznacza moment, w którym dochodzi do usunięcia nadmiaru chloru ze struktury krystalicznej minerału.	107
Rys. 5.15. 3D mapa absorpcyjno-emisyjna uzyskana na materiale proszkowym przedstawiona na przykładzie pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu. Linie diagonalne związane są z rozproszeniem Rayleigh'a.	109
Rys. 5.16. Różne typy pustek strukturalnych zakładane w strukturze rondorfitu. a) idealna konfiguracja, w której chlor obsadza pozycję X ($6 \times d_{M-Cl} \approx 3.0 \text{ \AA}$) uzyskana na podstawie udokładnienia struktury krystalicznej, b) konfiguracja, w której jony chloru nie obsadzają centralnej pozycji X ($3 \times d_{M-Cl} \approx 2.6 \text{ \AA} + 3 \times d_{M-Cl} \approx 3.4 \text{ \AA}$), c) model zakładający obecność grupy hydroksylowej, która obsadza pozycję X powodując rotację tetraedrów $[SiO_4]$ względem położenia równowagi zmieniając kąt T2-O1-T1 wraz z zaznaczonymi teoretycznymi odległościami T1-O2, T1-O1, T2-O1 oraz kątem T2-O1-T1 (M: Ca, T1: Si, T2: Mg). Każdą pustkę przedstawiono w płaszczyźnie (2-21).	110
Rys. 5.17. Wykresy korelacyjne pomiędzy położeniem pasma związanego z drganiami ν_3 w obrębie $[SiO_4]$ oraz intensywnością integralną fluorescencji ($4000-1800 \text{ cm}^{-1}$) podczas a) grzania oraz b) chłodzenia dla pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu, otrzymane na podstawie analizy widm ramanowskich.	112
Rys. 5.18. Wykres korelacyjny pomiędzy a) T-O/Ca-O/Si i b) T-O/Si- $I_{\text{fluorescencja}}$ otrzymany na przykładzie analizy kryształu R_{PB} . $I_{\text{fluorescencja}}$ oznacza wartości pochodzące z analizy integracyjnej w regionie związanym z fluorescencją ($4000-1800 \text{ cm}^{-1}$) obserwowane na widmach rozproszenia Ramana.	114

Rys. 5.19. Zmiany zachodzące w obszarze pasma walencyjnego uzyskane w trakcie wygrzewania na przykładzie R_{PB} odmiany rondorfitu.	115
Rys. 5.20. Linie fotoemisyjne O 1s wraz z komponentami CaO, MgO, SiO otrzymane w temperaturach 298 K, 473 K, 673 K i 873 K oraz powierzchnie pod składowymi pasm ($I_{O\ 1s}$) na przykładzie pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu.	115
Rys. 6.1. Warianty koordynowania pozycji T1 w strukturze krystalicznej chlormayenitu. a) sytuacja, w której oś trójkrotna przechodzi przez O2 i T1, a obsadzenie pozycji O2a jest rzędu ~10% przy jednocześnie takiej samej procentowej wakacji obserwowanej w pozycji O2, b) w momencie gdy pozycje O2a są nieobsadzone, w strukturze krystalicznej pojawia się koordynowanie $[AlO_4]$, w którym atom glinu w pozycji T1 otoczony jest przez O2 i 3x O1, c) obecność tlenu w pozycji O2a przy jednoczesnym braku obsadzenia pozycji O2 prowadzi do powstania koordynacji oktaedrycznej $[AlO_6]$, w której centralny atom występujący w pozycji T1 otoczony jest przez 3x O2a i 3x O1.....	132
Rys. 6.2. a) Pierwotny model struktury krystalicznej minerałów z grupy mayenitu, który tworzą tetraedrycznie koordynowane atomy w pozycji T1 (zielony) oraz T2 (fioletowy) przy czym atomy O1 oznaczono w postaci jasno szarych, O2 - czarnych, Cl - zielonych oraz Ca - brązowych kul. b) Rzeczywisty model struktury chlormayenitu zakłada występowanie w niektórych pozycjach T1 oktaedrycznie koordynowanego jonu Al^{3+} otoczonego przez 3x O2a oraz 3x O1. Wynika to z przesunięcia atomu glinu, co powoduje powstanie nieregularnej odległości Al-O.....	133
Rys. 6.3. a) Oktaedryczna koordynacja glinu w pozycji T1, b) pustka strukturalna, w której atomy O1 stanowią potencjalne miejsca akceptorowe dla wiązania wodorowego oraz c) pustka strukturalna z zaznaczonymi odległościami D-A dla wiązań nie-wodorowych pomiędzy tlenem w pozycji O2a oraz sąsiednimi atomami tlenu w pozycji O1 oraz O2.	135
Rys. 6.4. Rodzaje pustek strukturalnych obecne w strukturze chlormayenitu (a) $P1_{Chlormayenit}$, b) $P2_{Chlormayenit}$, c) $P3_{Chlormayenit}$) zasugerowane na podstawie analiz EPMA oraz danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (0-23) oraz (100), potencjalne odległości D-A zaznaczono w postaci niebieskich linii, a położenia wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....	137
Rys. 6.5. Teoretyczne modele pustek strukturalnych w przypadku chlorkyuygenitu, w których a) atomy O1, b) atomy O1 oraz O2, c) atomy O2 są potencjalnymi akceptorami wiązań wodorowych.	142
Rys. 6.6. Teoretyczne modele pustek strukturalnych w przypadku fluorkyuygenitu, w których a) atomy O1, b) atomy O1 oraz O2, c) atomy O2 są potencjalnymi akceptorami wiązań wodorowych.	142
Rys. 6.7. Rodzaje pustek strukturalnych obecne w strukturze chlorkyuygenitu (a) pustka $P1_{Chlorkyuygenit}$, b) pustka $P2_{Chlorkyuygenit}$) zasugerowane na podstawie analiz EPMA oraz danych	

rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (0-23).	143
Rys. 6.8. Rodzaje pustek strukturalnych obecne w strukturze fluorkyuygenitu (a) pustka P1 _{Fluorkyuygenit} , b) pustka P2 _{Fluorkyuygenit} , c) pustka P3 _{Fluorkyuygenit}) zasugerowane na podstawie analiz EPMA oraz danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (0-23).	144
Rys. 6.9. Widmo rozproszenia Ramana przedstawiające pasma związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych (P2 _{Chlormayenit} oraz P4 _{Chlormayenit}) chlormayenitu w zakresie 3800-3400 cm ⁻¹ . Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlormayenitu opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Pustki zobrazowano w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....	149
Rys. 6.10. Widma odbiciowe w podczerwieni otrzymane dla a) chlormayenitu, b) chlorkyuygenitu oraz c) fluorkyuygenitu w zakresie 4000-700 cm ⁻¹ . Zakres 4000-2550 cm ⁻¹ oraz 1900-1400 cm ⁻¹ został powiększony w celu zobrazowania obecności w strukturze minerałów grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody.	150
Rys. 6.11. Widma rozproszenia Ramana a) chlorkyuygenitu oraz b) fluorkyuygenitu w zakresie 3800-2550 cm ⁻¹ z zaznaczonymi położeniami pasm uzyskanymi w wyniku procedury dopasowania.	152
Rys. 6.12. Widmo rozproszenia Ramana przedstawiające pasma związane z obecnością grup OH i H ₂ O w pustkach strukturalnych (P1 _{Chlorkyuygenit} , P2 _{Chlorkyuygenit} , P3 _{Chlorkyuygenit}) chlorkyuygenitu przedstawione w temperaturze 298 K w zakresie 3800-3400 cm ⁻¹ . Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlorkyuygenitu opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Pustki zobrazowano w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.	153
Rys. 6.13. Widmo rozproszenia Ramana przedstawiające pasma związane z obecnością grup OH i H ₂ O w pustkach strukturalnych (P1 _{Fluorkyuygenit} , P2 _{Fluorkyuygenit} , P3 _{Fluorkyuygenit}) fluorkyuygenitu w zakresie 3800-3400 cm ⁻¹ . Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę fluorkyuygenitu opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....	155
Rys. 6.14. Widma rozproszenia Ramana w zakresie 1100-120 cm ⁻¹ a) chlormayenitu, b) chlorkyuygenitu oraz c) fluorkyuygenitu wraz z powiększonym fragmentem każdego widma w zakresie 450-120 cm ⁻¹	157
Rys. 6.15. Zmiany zachodzące w P2 _{Chlormayenit} pod wpływem procesu dehydratacji. a) pustka strukturalna obecna w temperaturze 298 K, b) pustka powstała w wyniku działania wysokiej	

temperatury obecna w temperaturze powyżej 598 K. Pustki strukturalne opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym pozycje wodoru zaznaczono za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....	161
Rys. 6.16. Rodzaje pustek strukturalnych obserwowanych po procesie dehydratacji, w strukturze chlormayenitu (a) $P1_{\text{Chlormayenit}}$, b) $P2_{\text{Chlormayenit}}$, c) $P3_{\text{Chlormayenit}}$ zasugerowane na podstawie danych rentgenograficznych. Każdą pustkę strukturalną przedstawiono w płaszczyźnie (100) oraz (0-23).	166
Rys. 6.17. Temperaturowe zmiany pasm ramanowskich kryształu chlormayenitu w zakresie drgań rozciągających O-H. Widma w zakresie $3800-3400\text{ cm}^{-1}$ oraz zmiany intensywności integralnej pasm z zakresów $3750-3580\text{ cm}^{-1}$ i $3580-3500\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury.....	168
Rys. 6.18. Fragment widma Ramana ukazujący pasmo związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych ($P4_{\text{Chlormayenit}}$ i $P5_{\text{Chlormayenit}}$) chlormayenitu, zmierzone w temperaturze 848 K w zakresie $3800-3400\text{ cm}^{-1}$. Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlormayenitu po procesie wygrzewania opracowano na podstawie analiz EPMA, danych rentgenograficznych oraz analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....	169
Rys. 6.19. Temperaturowe zmiany widm i intensywności pasm obserwowane dla kryształu chlorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających O-H: a) przykładowe widma w regionie $3800-2550\text{ cm}^{-1}$, b) temperaturowe zmiany intensywności integralnych pasm w zakresach $3750-3580\text{ cm}^{-1}$ i $3580-3500\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury oraz c) wykres korelacyjny obejmujący zmiany intensywności integralnych dla zakresów widma $3580-3500$ i $3200-2950\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury.....	171
Rys. 6.20. Temperaturowe zmiany widm Ramana kryształu chlorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających wody molekularnej (zakres $3800-2550\text{ cm}^{-1}$) oraz zmiany intensywności integralnej pasm w zakresach $3460-3200\text{ cm}^{-1}$ oraz $3200-2950\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury.....	171
Rys. 6.21. Prawdopodobny model pustki strukturalnej $P1_{\text{Fluorkyuygenit}}$ z zaznaczonymi potencjalnymi odległościami D-A oraz kątem O2-O3-O1. Pozycje protonu zaznaczono za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....	173
Rys. 6.22. Fragment widma Ramana ukazujący pasmo związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych ($P2_{\text{Chlorkyuygenit}}$) chlorkyuygenitu zmierzone w temperaturze 878 K w zakresie $3800-2550\text{ cm}^{-1}$. Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę chlorkyuygenitu po procesie wygrzewania opracowano na podstawie analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.	174

- Rys. 6.23. Temperaturowe zmiany widm i intensywności pasm obserwowane dla kryształu fluorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających O-H: a) przykładowe widma w regionie $3800-2550\text{ cm}^{-1}$, b) temperaturowe zmiany intensywności integralnych pasm w zakresie $3580-3500\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury oraz c) wykres korelacji obejmujący zmiany intensywności integralnych intensywności integralnych dla zakresów widma $3580-3500$ i $3200-2950\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury.....175
- Rys. 6.24. Temperaturowe zmiany widm Ramana kryształu fluorkyuygenitu w zakresie drgań rozciągających wody molekularnej (zakres $3800-2550\text{ cm}^{-1}$) oraz zmiany intensywności integralnej pasm w zakresach $3460-3200\text{ cm}^{-1}$ oraz $3200-2950\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury.....175
- Rys. 6.25. Prawdopodobne modele pustek strukturalnych $P1_{\text{Fluorkuyuygenit}}$ z zaznaczonymi potencjalnymi odległościami D-A oraz kątami O2-O3-O1 oraz O2-O3-O2. Pozycje protonu zaznaczono za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....177
- Rys. 6.26. Fragment widma Ramana ukazujący pasmo związane z obecnością grup OH w pustkach strukturalnych ($P2_{\text{Fluorkuyuygenit}}$) fluorkyuygenitu (878 K, zakres $3800-2550\text{ cm}^{-1}$). Pustki strukturalne charakteryzujące strukturę fluorkyuygenitu po procesie wygrzewania opracowano na podstawie analizy ramanowskiej. Zobrazowano je w płaszczyźnie (0-23) przy czym niebieską linią zaznaczono odległości donor-akceptor, a pozycje wodoru za pomocą czarnych przerywanych okręgów.....178
- Rys. 6.27. Temperaturowe zmiany widm Ramana obserwowane dla kryształu chlormayenitu w zakresie drgań charakterystycznych dla $[\text{AlO}_6]$ i $[\text{AlO}_4]$ oraz widma w regionie $650-450\text{ cm}^{-1}$ dla różnych temperatur wraz ze zmianami intensywności integralnych pasm z przedziałów $637-612\text{ cm}^{-1}$ i $535-502\text{ cm}^{-1}$179
- Rys. 6.28. Temperaturowe zmiany położenia pasm w przypadku kryształu chlormayenitu związane z drganiami grupy $[\text{CaO}_6]$ oraz widma w zakresie $450-120\text{ cm}^{-1}$. Przed procesem dehydratacji obserwuje się dwa pasma (327 i 270 cm^{-1}), a powyżej temperatury 593 K pięć pasm (332 , 312 , 292 , 264 i 239 cm^{-1}).180
- Rys. 6.29. Temperaturowe zmiany intensywności pasm kryształu chlorkyuygenitu w zakresie drgań w obrębie $[\text{AlO}_6]$ i $[\text{AlO}_4]$ oraz widma w regionie $650-450\text{ cm}^{-1}$. Intensywności integralne wyznaczono dla pasm w zakresach liczb falowych $637-612\text{ cm}^{-1}$ oraz $535-502\text{ cm}^{-1}$181
- Rys. 6.30. Temperaturowe zmiany położenia pasm w przypadku kryształu chlormayenitu związane z drganiami grupy $[\text{CaO}_6]$ oraz widma w zakresie $450-120\text{ cm}^{-1}$. Przed procesem dehydratacji obserwuje się cztery pasma (343 , 317 , 271 , 232 cm^{-1}), a powyżej temperatury 593 K osiem pasm (351 , 335 , 308 , 290 , 265 , 242 , 227 i 210 cm^{-1}).182
- Rys. 6.31. Temperaturowe zmiany położenia pasm w przypadku kryształu chlormayenitu związane z drganiami grupy $[\text{CaO}_6]$ oraz widma w zakresie $450-120\text{ cm}^{-1}$. Przed procesem dehydratacji obserwuje się osiem pasm (343 , 313 , 301 , 286 , 272 , 246 , 231 , 208 cm^{-1}) oraz po procesie

dehydratacji oraz dehydroksylacji obserwuje się dziewięć pasm (333, 327, 304, 284, 261, 244, 236, 221, 212 cm^{-1}).	183
--	-----

Spis tabel

Tabela 2.1. Elementy symetrii, przekształcenia symetryczne i ich symbole.....	32
Tabela 2.2. Układy krystalograficzne, grupy punktowe i ich elementy symetrii. * liczby w nawiasach symbolizują osie występujące wraz z innymi osiami.	34
Tabela 2.3. Translacyjne typy sieci przestrzennych.	36
Tabela 2.4. Oznaczenia nieprzywiedlnych reprezentacji skończonych grup punktowych.	40
Tabela 4.1. Zbiór danych rentgenowskich oraz parametry udokładnienia struktury dla rondorfitów pochodzących z różnych regionów świata.	74
Tabela 4.2. Parametry pomiarów rentgenowskich oraz parametry udokładnienia struktury dla minerałów o strukturze mayenitu pochodzących z ksenolitów z Niemiec, Rosji, Izraela.	75
Tabela 5.1. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie trzech różnych mikroanaliz EPMA ($n = 3$) dla pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu.	84
Tabela 5.2. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie trzech różnych mikroanaliz EPMA ($n = 3$) dla zielonej odmiany rondorfitu.	85
Tabela 5.3. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla pomarańczowo-brunatnej odmiany rondorfitu pochodzącego ze skał Północnego Kaukazu. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono czynnik obejmujący obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	85
Tabela 5.4. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla zielonej odmiany rondorfitu pochodzącego ze skał Północnego Kaukazu. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono czynnik obejmujący obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	86
Tabela 5.5. Odległości międzyatomowe uzyskane w przypadku dwóch odmian rondorfitu.	88
Tabela 5.6. Objętościowa (XRF) oraz powierzchniowa (XPS) analiza chemiczna uzyskana dla kryształów P_{RB} oraz P_Z . Dokładność uzyskanych wyników była na poziomie 0.01 %.	98
Tabela 5.7. Objętościowe (XRF) i powierzchniowe (XPS) stosunki wagowe uzyskane dla kryształów P_{RB} oraz P_Z	98
Tabela 5.8. Stosunki wagowe pierwiastków wyznaczone w trakcie temperaturowych pomiarów widm XPS dla pomarańczowo-brunatnej (R_{PB}) oraz zielonej (R_Z) odmiany rondorfitu.	114

Tabela 6.1. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie dwunastu różnych pomiarów z mikroanaliz EPMA ($n = 12$) dla chlormayenitu. * koncentracja grup OH obliczona została na podstawie obliczeń krystalochemicznych w celu zbilansowania ładunku całego układu.	129
Tabela 6.2. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie dwunastu różnych pomiarów z mikroanaliz EPMA ($n = 12$) dla chlorkyuygenitu. * koncentracja grup OH oraz H_2O obliczona została na podstawie obliczeń krystalochemicznych w celu zbilansowania ładunku całego układu.	129
Tabela 6.3. Analiza składu chemicznego uśredniona na podstawie dwunastu różnych pomiarów z mikroanaliz EPMA ($n = 12$) dla fluorkyuygenitu. * koncentracja grup OH oraz H_2O obliczona została na podstawie obliczeń krystalochemicznych w celu zbilansowania ładunku całego układu.	130
Tabela 6.4. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla chlormayenitu. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	133
Tabela 6.5. Potencjalne odległości pomiędzy akceptorem oraz donorem w przypadku chlormayenitu.	134
Tabela 6.6. Odległości międzyatomowe dla chlormayenitu, * oznacza obecność dodatkowego tlenu związana z procesem hydratacji, podczas gdy T1 oraz T2 to pozycje glinu.	136
Tabela 6.7. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla chlorkyuygenitu. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	139
Tabela 6.8. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla fluorkyuygenitu. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	139
Tabela 6.9. Odległości międzyatomowe uzyskane w przypadku chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu, podczas gdy T: Al, M: Ca.	140
Tabela 6.10. Odległości donor-akceptor dla chlorowej oraz fluorowej odmiany kyuygenitu.	140
Tabela 6.11. Przypisanie pasm oraz ich położenie obserwowane na widmach rozproszenia Ramana chlormayenitu, chlorkyuygenitu oraz fluorkyuygenitu.	158
Tabela 6.12. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla kryształu chlormayenitu wygrzanego w 573 K. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	162

Tabela 6.13. Potencjalne odległości donor-akceptor otrzymane dla kryształu chlormayenitu wygrzanego w 573 K oraz w 773 K. * oznacza atomy tlenu w pozycji O2a, podczas gdy ** - atomy w centrum pustki strukturalnej w pozycji X.	163
Tabela 6.14. Współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej oraz parametry przesunięcia fazowego dla kryształu chlormayenitu wygrzanego w 773 K. Poprzez <i>Sof</i> oznaczono obsadzenie pozycji atomu w komórce, U_{eq} to oznacza parametr izotropowego przesunięcia fazowego, podczas gdy U_{ij} to parametr anizotropowego przesunięcia fazowego.	164
Tabela 6.15. Odległości międzyatomowe uzyskane jako wynik udokładnienia struktury dla kryształu chlormayenitu wygrzanego do 573 K i 773 K. * pozycja O2 lub O2a jest obsadzana w strukturze, podczas gdy T1 oraz T2 to pozycje glinu.	164